

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR
(Chimie Industrielle)

PAR

Georges VAISSIÈRE

Ingenieur-Chimiste E. C. I. L.

Licencié ès-Sciences

1^{re} Thèse - CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES RÉSINES
VINYLIQUES

2^e Thèse - PHOTOLYSE ET PHOTOSYNTHESE

Soutenues en 1938, devant la Commission d'examen

MM. L. MEUNIER : *Président*

M. LEMARCHANDS

M. AUMÉRAS

Examineurs

LYON

IMPRIMERIE NOIRCLERC & FÉNÉTRIER

3, rue Stella, 3

1937

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR
(Chimie Industrielle)

PAR

Georges VAISSIÈRE

Ingenieur-Chimiste E. C. I. L.

Licencié es-Sciences

1^{re} Thèse - CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES RÉSINES
VINyliQUES

2^e Thèse - PHOTOLYSE ET PHOTOSYNTHESE

Soutenues en 1937, devant la Commission d'examen

MM. L. MEUNIER : *Président*

M. LEMARCHANDS }

M. AUMÉRAS }

Examineurs

LYON

IMPRIMERIE NOIRCLERC & FÉNÉTRIER

3, rue Stella, 3

1937

UNIVERSITÉ DE LYON -- FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. LONGCHAMBON, *, **, § I.

Assesseur

M. VANEY, *, **, § I., ✱.

Professeurs honoraires

MM. VESSIOT, C. *, **, § I.

RIGOLLOT, *, **, § I.

COUTURIER, *, **, § I., ✱.

Professeurs

MM. DULAC, *, **, § I., *Calcul différentiel et intégral.*

BEAUVÉRIE, *, **, § I., ✱, *Botanique.*

MEUNIER, O. *, **, § I., ✱, *Chimie industrielle.*

SIRE, *, **, § I., ✱, *Mécanique rationnelle et appliquée.*

VANEY, *, **, § I., ✱, *Zoologie.*

CARDOT, *, **, § I., *Physiologie générale.*

ROMAN, *, **, § I., *Géologie.*

LOCQUIN, *, **, § I., *Chimie générale.*

LONGCHAMBON, *, **, § I., ✱, *Minéralogie.*

DOUIN, *, **, § I., *Botanique.*

DÉJARDIN, *, **, § I., *Physique générale.*

SOLLAUD, § I., *Zoologie.*

THIBAUD, § I., *Physique expérimentale.*

LEMARCHANDS, § I., *Chimie minérale.*

EYRAUD, § I., *Mathématiques.*

FROMAGEOT, § I., *Chimie biologique.*

AUMÉRAS, § I., *Chimie physique.*

Maitres de Conférences

MM. DŒUVRE, § I., *Chimie organique.*

PRETTRE, *Chimie minérale.*

Maitre de Conférences adjoint

M. BONNET, *, **, § I., *Zoologie générale et agricole.*

Chargés de Cours complémentaires

Mlle BACHRACH, § I., *Physiologie.*

MM. DUFAY, *Astronomie et Physique supérieure.*

VIRET, § I., *Etude des roches.*

RANSON, *Géométrie supérieure.*

MAYET, *, **, § I., ✱, *Anthropologie.*

PELOSSE, § I., *Sériciculture.*

DARÈSTE DE LA CHAVANNE, § I., *Géographie physique.*

SEYEWETZ, *, **, § I., *Matières colorantes artificielles.*

THOVERT, *Physique.*

PIERRON, *Chimie.*

Secrétaire

M. ROUX, § I., ✱.



A MON MAITRE

LE PROFESSEUR L. MEUNIER

*Professeur de Chimie industrielle à la Faculté
des Sciences de Lyon*

Directeur de l'Ecole de Chimie industrielle

Directeur de l'Ecole française de Taninerie

Officier de la Légion d'honneur

Hommage de profond respect
et de vive gratitude.

A MES PARENTS

Faible témoignage d'affec-
tion et de reconnaissance.

Contribution à l'Étude des Résines Vinyliques

INTRODUCTION

Un des faits les plus importants dans l'histoire de l'industrie chimique organique, au cours de ces dernières années, est le développement considérable de la fabrication et des applications des résines synthétiques. Le succès de ces produits provient, d'une part, de leur facilité d'obtention à partir de matières premières généralement bon marché, et d'autre part, du nombre croissant de leurs possibilités d'application, qui dépassent très largement le champ d'exploitation des résines naturelles. L'industrie des matières plastiques et la fabrication des laques et vernis sont les deux grands débouchés qui s'ouvrent aux résines synthétiques.

Après les premières résines phénol-formol, il est apparu, dans le commerce, un nombre sans cesse croissant de résines nouvelles, le phénomène de résinification se révélant comme étant régi par des lois générales parfaitement établies à l'heure actuelle.

Les qualités demandées à une matière plastique, ou à un vernis, diffèrent parfois considérablement, mais la gamme des propriétés très variées que nous offrent les résines artificielles permet de choisir celles qui sont plus particulièrement qualifiées pour chaque application.

Parmi les produits les plus récents mis sur le marché, il convient de signaler les *résines de vinyle*, dont l'emploi s'est développé très rapidement.

On entend par résines de vinyle des produits obtenus par polymérisation de corps renfermant le groupement vinyle. Les carbures, les dérivés halogénés, les esters..., appartenant à cette classe sont caractérisés par une propension très grande à se polymériser. La lumière, les agents oxydants, la chaleur catalysent cette transformation. Les propriétés de dureté et de solubilité des masses résineuses ainsi obtenues varient dans des limites parfois considérables. Suivant la matière première employée et suivant le degré de polymérisation, les résines de vinyle peuvent se présenter sous des aspects très différents, allant des masses élastiques, semblables au caoutchouc, à des produits durs, incolores et transparents comme le verre. Une telle variété de propriétés devait naturellement conduire à une exploitation industrielle intense des résines vinyliques.

Les composés de vinyle et, en particulier, les dérivés halogénés, sont connus depuis très longtemps. Dès 1835, REGNAULT préparait le chlorure de vinyle par action de la potasse alcoolique sur les dérivés dichlorés de l'éthylène. En 1872, BAUMANN (1) signalait la formation de chlorure de polyvinyle par exposition à la lumière du chlorure de vinyle gazeux. Mais, ce n'est qu'après le développement de la préparation de l'acétylène à partir du carbure de calcium que l'industrie des composés de vinyle est devenue possible.

Avant d'entreprendre l'exposé de notre travail, nous allons rappeler rapidement l'histoire des diverses résines vinyliques et les applications industrielles auxquelles elles ont donné lieu.

(1) Ann. (1872), 163, 217.

Nous diviserons les résines de vinyle en quatre groupes :

- A) Les résines dérivant des carbures vinyliques ;
- B) Les résines dérivant d'halogénures de vinyle ;
- C) Les résines dérivant d'esters de vinyle ;
- D) Les résines dérivant d'alcools polyvinyliques.

Dans chaque groupe, nous nous bornerons à signaler seulement les résines industrielles.

A. — Résines dérivant des carbures vinyliques

A cette classe se rattachent les produits de polymérisation du butadiène et de l'isoprène, qui sont intéressants pour la préparation du caoutchouc synthétique.

1° Dans la série aliphatique, le produit industriel le plus important est le polymère du dérivé monochloré du vinylacétylène ou *chloroprène* : $\text{CH}_2 = \text{CCl} - \text{CH} = \text{CH}_2$.

Le chloroprène est un liquide bouillant à 59°5 qui se distingue par sa transformation rapide en un produit résineux analogue au caoutchouc. L'oxygène, les oxydants et les peroxydes, ainsi que la chaleur, catalysent la polymérisation.

Suivant les conditions expérimentales, les polymères obtenus possèdent des propriétés très différentes. Le chloroprène, abandonné à l'air, croit très rapidement en viscosité et donne une masse non plastique dénommée μ — *polychloroprène*. Si, au début de la polymérisation, on sépare les premiers polymères formés par précipitation dans l'alcool, on obtient une masse plastique complètement soluble dans le benzène et qui a été appelée α — *polychloroprène*. Ce sont les deux formes α et μ qui sont intéressantes industriellement pour la préparation des substituts du caoutchouc.

La préparation industrielle du caoutchouc synthétique par polymérisation du chloroprène a été étudiée par STARKVEATHER (1), qui utilise des catalyseurs tels que l'eau, l'oxyde d'éthylène, le dioxane. Mais, en opérant ainsi, la polymérisation progresse trop rapidement et le stade des polymères solubles est vite dépassé. Pour éviter ceci, CAROTHERS, COLLINS et KIRBY (2) conseillent l'emploi simultané de catalyseurs et d'inhibiteurs de polymérisation, tels que les phénols, les quinones, les sulfures organiques, etc...

L' α — polychloroprène se prépare plus facilement par exposition du chloroprène à la lumière d'une lampe à vapeur de mercure, à la température de 35°, pendant une journée. Le polymère α est isolé par précipitation dans l'alcool. Il est plastique et se dissout complètement dans le benzène en formant des solutions très visqueuses. Sous l'action de la chaleur, il se transforme rapidement en polymère μ . Cette transformation correspond à une vulcanisation sans addition de soufre. Elle peut avoir lieu, soit par la chaleur seule, soit avec addition d'accélérateurs, comme le chlorure ferrique, le chlorure de zinc et les amines primaires.

On prépare un *latex synthétique* par polymérisation du chloroprène en émulsion aqueuse en présence de colloïdes protecteurs tels que la caséine, l'albumine, le sérum du latex naturel. Les particules qui composent ce latex synthétique ont à peu près les mêmes dimensions que les particules du latex d'Hévéa ; de même que celui-ci, il est coagulé par les acides.

Comme le caoutchouc naturel, le caoutchouc synthéti-

(1) Br. Am. 1.950.437.

(2) Br. Am. 1.950.438 et 1.950.439.

que est protégé de l'oxydation par des antioxydants tels que les phénols et les amines aromatiques, et aussi par les accepteurs d'acides, comme les alcalis, l'oxyde de zinc et l'oléate de sodium.

L' α polychloroprène a été lancé sur le marché sous le nom de *duprène*. Il présente un certain nombre d'avantages sur le caoutchouc naturel. Le duprène possède une meilleure résistance aux solvants que le caoutchouc. Les carbures aromatiques et le tétrachlorure gonflent le duprène et provoquent son ramollissement, mais d'une manière moins accusée qu'avec le caoutchouc naturel. Les acides et les alcalis n'ont pratiquement aucun effet sur lui et il est moins sensible à l'action de l'ozone que le caoutchouc naturel. Au point de vue des qualités physiques, il est plus imperméable aux gaz et il supporte bien mieux les efforts de flexion. Par contre, le duprène résiste moins bien que le caoutchouc naturel à une élévation de température.

2° Dans la série aromatique, le carbure vinylique le plus important est le *styrène* ($C^6H^5CH = CH^2$). C'est un liquide incolore, bouillant à 143°, qui se polymérise très facilement en une résine dure, incolore. La polymérisation se fait par simple chauffage en présence de catalyseurs. A température peu élevée, autour de 150°, la polymérisation est lente, mais les polymères obtenus ont un poids moléculaire très élevé. Lorsque la polymérisation a été faite sans catalyseur, les résines sont incolores et très tenaces. Elles peuvent être découpées en films minces.

La résine de polystyrène est soluble dans les hydrocarbures aromatiques, dans les dérivés chlorés, dans les acétates d'éthyle et de butyle ; elle est insoluble dans les

solvants alcooliques, l'acétone, les hydrocarbures gras et dans la plupart des acides et des alcalis.

Le polystyrène résiste à l'action de la majeure partie des agents chimiques, et en particulier de l'acide fluorhydrique.

Les polymères préparés à température relativement élevée, c'est-à-dire à plus de 175° , ou bien les polymères chauffés longtemps à 140° sont transparents, mais ils sont colorés en brun. Ils sont trop fragiles pour pouvoir être découpés en tranches, mais ils sont très facilement réduits en poudre.

Les catalyseurs de la polymérisation du styrène sont l'oxygène et les peroxydes, en particulier le peroxyde de benzoyle. Par polymérisation en présence de catalyseurs, on obtient des produits comparables à ceux préparés par le chauffage à haute température. Les polystyrènes préparés dans ces conditions sont moins transparents et donnent des solutions moins visqueuses que les polymères préparés en l'absence de l'air.

La polymérisation du styrène est également catalysée par la lumière ultra-violette et aussi par les acides, comme l'acide sulfurique concentré, l'acide chlorhydrique ou bien les sels acides : tétrachlorure d'étain, chlorure d'aluminium, etc... La polymérisation en milieu alcalin donne des résines colorées en orangé.

Comme on l'a déjà signalé pour le chloroprène, la polymérisation du styrène est ralentie ou empêchée par les sulfures ou par les phénols.

Par la polymérisation du styrène en émulsion aqueuse, il se forme un latex. L'émulsion de styrène se fait très facilement si l'eau contient un peu d'oléate d'ammonium. Le latex qui se forme par chauffage de cette dispersion à 140° et sous pression, se coagule de la même

manière que le latex de caoutchouc. L'avantage de cette méthode est de donner un produit facile à purifier. Toutes les impuretés volatiles sont éliminées avant la coagulation par passage d'un courant de vapeur d'eau ou d'un gaz inerte dans la dispersion de polystyrène. L'addition d'un dérivé chloré dans l'émulsion améliore les qualités plastiques du polymère.

Les résines de polystyrène, grâce à leur facile solubilité dans les hydrocarbures bon marché, à leur dureté et à leur coloration très faible, présentent de grands avantages pour la fabrication des films et des vernis.

Les résines à base de polystyrène conviennent surtout pour la préparation des laques claires pour métaux et des émaux blancs ou très peu colorés qui ne doivent pas être altérés par la lumière. Les laques et les vernis de polystyrène séchent très facilement. Les vernis cuits au four, même pendant un temps assez long, ne deviennent pas insolubles. Ils sont résistants à l'eau, même à l'eau de mer, et ils sont très peu attaqués par les bases et les acides. Par contre, ils sont moins durs que les vernis à base de nitrocellulose.

Employé seul dans la fabrication des vernis, le polystyrène a tendance à se craqueler. Il faut lui incorporer un plastifiant, comme le phtalate de butyle, le tricrésylphosphate ou le triphénylphosphate ; mais ces corps ont l'inconvénient de diminuer la résistance à l'eau. On a proposé également de plastifier les résines de polystyrène avec des huiles et des éthers des acides aromatiques, tels que le benzoylbenzoate de méthyle.

Les laques de polystyrène ont tendance, lors de leur application, à s'étendre en formant des filaments ; cela se produit lorsque la solution de polystyrène est trop visqueuse. On remédie à cet inconvénient, soit en di-

luant la solution, soit par introduction d'autres résines et de plastifiants. LAWSON et SANDBORN (1) ont remarqué que les laques préparées à partir de résines obtenues par polymérisation du styrène dans un solvant et en présence d'un catalyseur ne présentaient pas ce défaut. Le solvant qui convient le mieux pour cette polymérisation est l'éthylbenzène.

L'introduction de résines telles que la colophane, la gomme Damar, les résines de glyptal et d'huile de lin, les résines de coumarone augmentent le pouvoir adhésif des laques et des vernis à base de polystyrène.

Les résines de polystyrène plastifiées par des esters de l'acide phthalique servent à l'imperméabilisation des tissus ou des objets fabriqués avec des esters de cellulose.

Les résines à base de polystyrène sont aussi employées pour la fabrication des objets moulés. Le moulage se fait sous pression et à une température variant entre 150 et 190°. On opère à température aussi élevée que possible pour diminuer les tensions internes, afin d'éviter le craquellement de l'objet moulé qui pourrait se produire avec le temps.

Les articles en résine de polystyrène ont une résistance remarquable au choc et ils sont plus durs que les objets fabriqués avec des résines à base de phénol. D'autre part, ils possèdent un coefficient de contraction très faible.

On fabrique en particulier des fils et des films en résine de polystyrène. Dans ce cas, l'addition de plastifiants est recommandée.

Les résines de polystyrène étant très peu colorées et

(1) Br. Am. 1.881.282.

n'étant pas altérées par la lumière conviennent particulièrement bien pour la fabrication des glaces de sécurité. Afin d'augmenter leur adhésion au verre, elles sont alors mélangées au produit de réaction de l'huile de ricin et de l'anhydride maléique.

Enfin, une des propriétés les plus intéressantes des résines de polystyrène est leur pouvoir isolant, qui est plus élevé que celui de n'importe quelle autre résine. On les utilise pour la construction des condensateurs et pour l'isolement des câbles électriques.

B. — Résines dérivant d'halogénures de vinyle

Les résines de chlorure de vinyle ont été signalées de très bonne heure dans la littérature chimique. En 1835, REGNAULT avait constaté que le chlorure de vinyle gazeux, conservé dans des tubes de verre, à la lumière, se transformait en une poudre blanche.

Depuis, la polymérisation du chlorure de vinyle a donné lieu à de nombreuses recherches en vue de l'obtention de substituts du caoutchouc. Elle a été étudiée en particulier par OSTROMISLENSKY (1), qui classe les polymères suivant leur solubilité.

Une première forme, dénommée α — *chlorure de cuprène* est soluble dans l'acétone et dans le chlorobenzène. Elle est préparée par action des rayons ultra-violets sur le chlorure de vinyle en présence d'un catalyseur, qui est, par exemple, un sel de plomb soluble. En poursuivant la réaction, on arrive à une deuxième forme appelée β — *chlorure de cuprène* qui est insoluble dans l'acétone, mais qui est toujours soluble dans le chlorobenzène.

(1) Br. Am. 1.721.034.

Une troisième modification du chlorure de polyvinyle, nommée γ — *chlorure de cuprène*, est obtenue par polymérisation complète. Cette forme est insoluble dans l'acétone et le chlorobenzène et dans tous les solvants organiques à froid. Il existe aussi une quatrième modification, δ — *chlorure de cuprène*, obtenue en arrêtant la polymérisation avant d'arriver au terme complètement insoluble. Le δ — chlorure de cuprène est insoluble dans la plupart des solvants organiques, mais il se gonfle dans les solvants énergiques.

Industriellement, les polymères du chlorure de vinyle se préparent seulement à partir du chlorure liquide ou dissous dans un solvant organique en présence de catalyseurs. Les catalyseurs les plus utilisés sont les peroxydes : peroxydes de baryum, de benzoyle ; les perborates, les nitrates d'uranyle, les anhydrides d'acides. Les polymérisations sont faites, soit sous l'action de la chaleur, soit par exposition aux rayons ultra-violet.

Le polymère α s'obtient par polymérisation à la chaleur entre 90 et 120°, du chlorure de vinyle dissous dans le chlorure d'éthylidène, l'alcool méthylique, le chlorobenzène ou l'acétate d'éthyl. Les catalyseurs proposés sont les peroxydes de baryum ou de benzoyle et l'ozone. Le polymère α convient pour la préparation des enduits et pour la fabrication des objets moulés. Mélangé à des huiles siccatives, il forme des vernis.

Le polymère γ est préparé par la polymérisation du chlorure de vinyle en présence d'un mélange de catalyseurs formé de peroxyde de benzoyle et de trioxyméthylène. La forme γ se présente sous l'aspect d'une masse ressemblant à la corne. Elle est stable à la chaleur et elle n'est pas attaquée par les acides, ni par les oxydants à chaud.

De nombreux brevets décrivent également des procédés de préparation du chlorure de polyvinyle par polymérisation du chlorure de vinyle en émulsion dans l'eau. Le milieu de dispersion peut être du latex de caoutchouc naturel, et, par coagulation du mélange, on obtiendra des masses plastiques.

Les résines de chlorure de polyvinyle servent à la préparation d'enduits. Il faut alors les plastifier par différents agents. On utilise, soit des huiles siccatives qui ont été soufflées; soit des cires ou des esters de l'acide phtalique, soit enfin des produits de condensation des acides polybasiques avec des acides gras contenant plus de 6 atomes de carbone.

Le chlorure de polyvinyle est employé dans l'industrie des films photographiques pour recouvrir les films d'acétate de cellulose, afin d'éviter les charges statiques, l'émulsion photographique étant appliquée sur l'acétate.

On a proposé, comme substitut du caoutchouc, un produit à base d'halogénures de polyvinyle, qui se trouve dans le commerce, en Amérique, sous le nom de Koroseal.

SEMON (1) a montré que, si les halogénures de vinyle fortement polymérisés étaient insolubles à froid, il n'en était plus de même à chaud. Par refroidissement de ces solutions, on obtient des gels qui ont la même structure que ceux de caoutchouc. En introduisant dans ces gels différents plastifiants, on arrive à une série de Koroseal dont la consistance est très variable. Ces corps sont plastiques à chaud et peuvent être travaillés avec les mêmes appareils que le caoutchouc.

La couleur de ces masses plastiques varie suivant le

(1) Ind. Eng. Chem. (1935) 27, 667.

plastifiant employé, de l'ambre très pâle au brun foncé.

Le Koroseal se dissout à chaud dans les dérivés nitrés aromatiques en donnant des solutions très visqueuses, contenant environ 10 % en poids de corps dissous. Avant la prise en gel par refroidissement, ces solutions peuvent servir à imprégner les tissus, les métaux, les papiers et différents objets. Ce caoutchouc synthétique peut être chargé comme le caoutchouc naturel ; on lui ajoute des pigments tels que les oxydes de zinc ou de fer, ou bien des factices, du caoutchouc naturel, de la nitrocellulose, etc... En faisant varier les charges on modifie le Koroseal suivant les besoins du service qui lui est demandé. La pigmentation ne diminue pas sa ténacité.

Sa résistance à l'humidité et la stabilité qu'il présente à la chaleur font utiliser le Koroseal pour la fabrication des objets moulés. De plus, le Koroseal se gonfle beaucoup moins que le caoutchouc lorsqu'il est plongé dans des huiles végétales ou minérales.

Le Koroseal n'est pas attaqué par les agents chimiques ; aussi on l'emploie pour la fabrication de tubes servant au transport du chlore, de l'ozone et du sulfure de carbone.

Cependant l'emploi du Koroseal n'est pas conseillé lorsqu'il doit se trouver en contact avec des solvants organiques contenant des groupements nitrés, cétoniques, chlorés ou aminés.

C. — Résines dérivant d'esters de polyvinyle

Les résines de ce groupe qui offrent le plus d'intérêt sont celles d'acétate de polyvinyle.

Les esters de vinyle se préparent par action de l'acé-

tylène sur les acides aliphatiques monobasiques. Les procédés se répartissent en deux groupes, suivant que l'on opère en phase liquide ou en phase gazeuse. En phase liquide, le courant d'acétylène arrive dans une solution de l'acide dans un solvant ayant un point d'ébullition plus élevé que celui de l'acide ; l'opération est conduite en présence d'un catalyseur qui est en général du sulfate ou du phosphate de mercure. Dans les procédés en phase gazeuse, l'acétylène et la vapeur de l'acide arrivent sur un catalyseur monté sur un corps poreux ; le catalyseur est un acétate ou un phosphate de zinc ou de cadmium.

La polymérisation des esters de vinyle se fait en présence de catalyseurs, par la chaleur ou par les rayons ultra-violet. Le meilleur catalyseur est le peroxyde de benzoyle, et, aussi, le peroxyde d'acétylbenzoyle.

Les résines d'acétate de polyvinyle ont été mises dans le commerce sous le nom de *mowilithé* en Allemagne, et de *vinylithe* en Amérique. Elles sont livrées, soit sous forme de poudre, soit réduites en petits morceaux transparents comme le verre. Elles sont incolores, inodores et possèdent un pouvoir réfringent très élevé. Au point de vue chimique, elles sont inertes ; on peut donc les combiner avec des charges et des colorants, ou des pigments, sans que ceux-ci risquent d'être altérés pendant les opérations de moulage.

L'acétate de polyvinyle est insoluble dans les hydrocarbures gras, mais il est soluble dans le benzène, le toluène et le xylène. Il se dissout mieux dans les esters à poids moléculaire faible que dans les termes plus élevés d'une même série homologue. Il est également soluble dans l'acétone, l'alcool et les dérivés halogénés.

De bonne heure, les résines d'acétate de polyvinyle

ont été proposées pour la préparation des laques et des vernis. Ces produits ont, sur les préparations à base de nitrocellulose, le grand avantage de rester inaltérées par la lumière. Etant résistants à la chaleur, leur emploi est particulièrement recommandé pour la peinture des radiateurs.

Des laques colorées sont obtenues en ajoutant aux solutions d'acétate de polyvinyle des colorants de la série des amino-anthraquinones qui sont insolubles dans l'eau.

L'acétate de polyvinyle se mélange facilement à la nitrocellulose. On l'utilise pour améliorer le pouvoir adhésif et aussi pour réhausser l'éclat des laques à base de nitrocellulose. Les laques de ce type, qui sont très souples, conviennent particulièrement bien pour recouvrir les cuirs. Par contre, l'acétate de polyvinyle employé seul, ne peut pas être combiné à l'acétate de cellulose. Il faut alors lui adjoindre d'autres résines compatibles avec l'acétate de cellulose.

L'acétate de polyvinyle se disperse dans l'eau, lorsqu'on fait tomber une de ses solutions dans de l'eau contenant un colloïde protecteur. Ces dispersions sont utilisées comme enduits.

On a proposé d'employer les résines d'acétate de polyvinyle pour l'encollage des fibres de cellulose ou d'esters de cellulose. Par torsion de la fibre imprégnée de la solution d'acétate de polyvinyle on obtient des effets de crépage.

Certains procédés d'imperméabilisation des tissus consistent à produire la polymérisation de l'acétate de vinyle sur le tissu lui-même. L'acétate en vapeur se condense au contact des surfaces froides à imperméabiliser et il est

alors polymérisé sous l'action de la lumière ou d'un catalyseur.

Une application très importante des résines d'acétate de polyvinyle est la fabrication des verres de sécurité. On peut fabriquer des verres renforcés se brisant sans donner d'éclats en collant l'une contre l'autre, deux plaques de verre avec interposition d'une feuille transparente de matière plastique. Il est évident que la couche intermédiaire ne doit pas contenir de bulles d'air, et surtout elle ne doit pas être altérée par la lumière. Les résines d'acétate de polyvinyle étant transparentes, incolores, remarquablement stables à la lumière, et possédant, en outre, un pouvoir adhésif élevé, trouvent dans l'industrie des glaces de sécurité un débouché important. Cependant, leur dureté n'est pas suffisante pour les utiliser seules. On leur incorpore une couche d'acétate de cellulose ou de nitrocellulose pour augmenter leur ténacité. Mais les compositions à base de nitrocellulose ont tendance à jaunir à la lumière. On a proposé d'employer les résines vinyliques sans addition de dérivés celluloseux en leur adjoignant un platifiant comme le phtalate de dibutyle.

L'acétate de polyvinyle ayant une constante diélectrique élevée peut être utilisée comme isolant.

Les propriétés des résines d'acétate de polyvinyle sont modifiées par incorporation de différents composés qui sont introduits avant ou après la polymérisation. Le caoutchouc et l'acétate de vinyle chauffés sous pression, en présence d'un solvant ou d'un chlorure de métal lourd, donnent une solution légèrement colorée qui est utilisée comme laque.

On prépare aussi des vernis analogues à ceux de nitrocellulose, mais plus durs, plus résistants et séchant beau-

coup plus rapidement que les vernis à l'huile, en condensant des aldéhydes avec l'acétate de polyvinyle partiellement hydrolysé. La résistance de ces vernis au gonflement par l'humidité est supérieure à celle des vernis préparés à partir de l'acétate de polyvinyle seul. Ces résines, modifiées par les aldéhydes sont solubles dans un grand nombre de solvants constitués par un mélange de solvant naphtha avec l'alcool, l'acétone, le dioxane, l'éthylène glycol, l'acétate d'éthyle, le dichloréthylène.

On utilise également les résines d'acétate de polyvinyle pour améliorer les propriétés physiques des films de nitrocellulose. On accroît ainsi leur résistance à l'allongement et on diminue leur rigidité.

Résines mixtes d'acétate et de chlorure de polyvinyle

Les polymères d'acétate de vinyle adhèrent très bien aux surfaces, mais les enduits qu'ils donnent sont trop mous et trop solubles dans les solvants usuels. Ils sont très facilement rayés et ils sont endommagés au contact des préparations contenant des alcools.

Par contre, le chlorure de polyvinyle forme des films plus résistants, mais qui ont un pouvoir adhésif très faible.

Par polymérisation simultanée de l'acétate et du chlorure de vinyle, on modifie les propriétés des résines obtenues à partir de l'un ou de l'autre de ces corps et on aboutit à des produits plastifiés qui ont une bonne dureté et un pouvoir adhésif satisfaisant.

La polymérisation simultanée de l'acétate et du chlorure de vinyle se fait de la même manière que la polymérisation de ces corps pris individuellement, c'est-à-dire

sous l'influence de la chaleur ou de la lumière en présence d'un catalyseur.

On peut fractionner les co-polymères d'acétate et de chlorure de polyvinyle par extraction avec des solvants appropriés. Traité par le toluène, le résidu insoluble donne des films qui sont plus résistants que ceux obtenus à partir du polymère initial. La fraction soluble sert à la préparation des enduits.

D. — Résines dérivant des alcools polyvinyliques

Jusqu'à présent, l'alcool vinylique monomère n'a pas été isolé, mais ses polymères se préparent très facilement par saponification des esters de polyvinyle. L'ester est dissous dans un solvant approprié et est chauffé en présence d'un acide ou d'un alcali. L'alcool polyvinylique se précipite sous forme de filaments ou de poudre. La saponification alcaline donne toujours des produits colorés en brun ou en jaune, alors que dans la saponification acide, c'est la nature de la matière première et de l'acide qui détermine la coloration de l'alcool polyvinylique.

Au contraire des esters de polyvinyle, les alcools polyvinyliques sont solubles dans l'eau et insolubles dans les solvants organiques. Les alcools préparés à partir d'acétates de polyvinyle de poids moléculaire élevé, donnent des solutions plus visqueuses que les alcools obtenus par saponification des acétates de polyvinyle à faible degré de polymérisation. L'évaporation de la solution aqueuse laisse un film de très grande résistance et de bonne élasticité.

Les alcools polyvinyliques se présentent après séchage, sous forme d'une poudre blanche, inodore et insipide. Au point de vue chimique, ils ont le caractère de polyalcools,

intermédiaires entre les sucres et les amidons ; ils peuvent être méthylés ou estérifiés.

Les alcools de polyvinyle ont trouvé, dans l'industrie du textile, un certain nombre d'applications.

L'intérêt de ces produits dans l'industrie textile réside surtout dans le fait qu'ils ne donnent pas de dureté au fil et ils peuvent être enlevés par un simple lavage à l'eau chaude ; le cas échéant, avec un peu de savon.

L'alcool polyvinylique a été envisagé pour servir d'épaississant pour l'impression des couleurs de cuve.

L'alcool polyvinylique est employé aussi comme colloïde protecteur pour les hydrosols contenant des métaux, des oxydes métalliques ou des sulfures.

Les alcools de polyvinyle peuvent être vulcanisés par le soufre ou par le chlorure de soufre en présence d'accélérateurs ; les produits obtenus ressemblent au caoutchouc. La vulcanisation à froid donne des gommages molles qui sont élastiques, tandis que la vulcanisation à chaud forme des produits durs, bruns, qui peuvent être facilement travaillés.

Les alcools de polyvinyle se condensent avec les aldéhydes pour former des acétals de polyvinyle. Les produits de condensation avec les aldéhydes aliphatiques sont plastiques et élastiques, ou bien fragiles et cassants. Les résines solubles dans l'eau s'obtiennent en employant une quantité d'aldéhyde inférieure à celle nécessaire pour bloquer tous les groupements hydroxyles de l'alcool polyvinylique et en évitant d'opérer à température élevée.

Comme catalyseur de condensation, on emploie les acides minéraux ou les sels acides comme les chlorures de zinc ou d'aluminium.

Les acétals de polyvinyle sont solubles dans divers solvants organiques, comme les dérivés halogénés des hydro-

carbures, les alcools, les éthers de glycol ; ces solutions servent à la préparation des laques et des vernis. Après incorporation de charges, de pigments et de plastifiants, les acétals de polyvinyle sont employés comme substituts du cellulöid.

Les acétals de polyvinyle, dans les solutions de viscosse, améliorent les propriétés mécaniques et réhaussent l'éclat des fibres artificielles.

CHAPITRE PREMIER

I. — PREPARATIONS ET PROPRIETES DE L'ACETATE DE VINYLE

A. — Préparations de l'acétate de vinyle

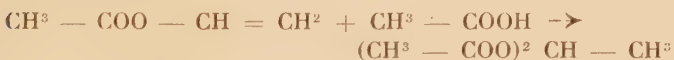
L'acétate de vinyle se prépare par action de l'acétylène sur l'acide acétique suivant la réaction :



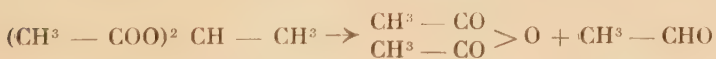
Mais, si la quantité d'acétylène est insuffisante, deux molécules d'acide réagissent avec une molécule d'acétylène avec production de diacétate d'éthylidène :



On peut d'ailleurs obtenir également du diacétate d'éthylidène par action de l'acide acétique sur l'acétate de vinyle :



Le diacétate d'éthylidène peut être décomposé par voie catalytique en anhydride acétique et acétaldéhyde :



C'est là le mode de fabrication actuel de l'anhydride acétique.

Ces procédés de préparation se divisent en deux grou-

pes, suivant que l'opération est conduite en phase liquide ou en phase gazeuse.

1° PROCÉDÉS EN PHASE LIQUIDE

Les préparations en phase liquide consistent à faire passer un courant d'acétylène dans l'acide acétique en présence d'un catalyseur convenable.

D'après MORISSON et GLADSTON SCHAW (1), le diacétate d'éthylène prédomine si l'on utilise comme catalyseur le mélange oxyde de mercure et anhydride sulfurique, alors que le mélange oxyde de mercure et acide phosphorique, ou oxyde de mercure-acide sulfurique, catalyse la formation d'acétate de vinyle. MORISSON et SCHAW admettent qu'il se produit de l'acide sulfo-acétique comme corps intermédiaire.

Le point le plus important dans la préparation de l'acétate de vinyle en phase liquide, est d'éviter la transformation de l'acétate en diacétate d'éthylidène. Dans ce but, il convient d'éliminer rapidement l'acétate de vinyle, lors de sa formation, en opérant sous pression réduite ou en le chassant par un excès d'acétylène.

Le premier procédé en phase liquide se trouve décrit dans un brevet pris en 1914, par la *Chemische Fabrik Griesheim Elektron* (2) en vue de la préparation des esters d'éthylidène. Le catalyseur était le sulfate de mercure, mais l'acétate n'était produit qu'en quantités très faibles à côté du diacétate d'éthylidène.

Suivant un brevet français du *Consortium fur Elektrochemischer Industrie* (3), l'acétylène en excès est intro-

(1) C. (1933), II, 131.

(2) Br. all. 271.381 C. (1914), I, 1316.

(3) Br. F. 594.219. C. (1926), II, 1333.

duit à 70° dans l'acide acétique, le catalyseur étant constitué par de l'acétate mercurique ou par un mélange d'acétate et d'oxyde de mercure et d'acide sulfurique. L'acide sulfurique peut être remplacé par l'acide phosphorique ou l'acide benzènesulfonique. L'acétate de vinyle formé distille et se sépare de l'acide acétique. La séparation est encore meilleure en opérant sous pression réduite. L'acétylène en excès est reconduit sur le catalyseur.

De nombreux brevets préconisent d'opérer à température peu élevée, car il se forme de fortes quantités de diacétate d'éthylidène entre 70° et 100°. C'est le cas du brevet de la *Canadian Electro Product* (1) dans lequel l'acétate de vinyle est produit entre 20 et 60°.

La réaction entre l'acétylène et l'acide acétique peut se faire sous pression. La réaction se passe en autoclave à 40-60° sous une pression de 5 atmosphères, maintenue par un gaz inerte. Les composés du magnésium, du fer, du zinc, de l'aluminium et les anhydrides d'acides sont utilisés comme catalyseurs. Par exemple, on introduit dans un autoclave une partie d'anhydride acétique pour 60 parties d'acide acétique et 26 à 28 parties d'acétylène sec. Après un traitement qui dure plusieurs heures, il se forme environ 75 parties d'acétate de vinyle et 3 parties de diacétate d'éthylidène. En augmentant la durée du chauffage et la pression, on provoque la polymérisation de l'acétate de vinyle (2).

Un brevet allemand récent (3) propose l'emploi du fluorure de bore pour accélérer la formation de l'acétate de vinyle. Le catalyseur est alors constitué par une partie

(1) Br. F. 671.558. C. (1930), II, 134.

(2) Br. all. 373.369. Fried. 141. 268.

(3) Br. all. 582.544. C. (1933), II, 2456.

d'oxyde de mercure et 2 parties d'un mélange de 12 parties de fluorure de bore et de 88 parties d'acide acétique. L'acide acétique contenant 3 % de ce catalyseur est introduit dans un autoclave dans lequel arrive le courant d'acétylène. La réaction est conduite à la température de 20-25°, et le mélange est fortement agité pendant 6 à 8 heures. Le milieu réactionnel est alors additionné de 4 parties d'acétate de soude et on sépare les produits de la réaction par distillation. Le rendement en acétate de vinyle est de 80 %. D'après les auteurs, ce procédé offre l'avantage de permettre d'opérer à température peu élevée, de ne produire que peu de corps secondaires et d'utiliser un catalyseur à durée relativement grande.

Selon USKALOW et FEINSTEIN (1) les méthodes basées sur l'action de l'acétylène sur l'acide acétique en phase liquide sont en contradiction avec les considérations théoriques. L'acétate de vinyle obtenu par ces procédés est formé en présence d'un excès d'acide acétique, ce qui est une condition favorable pour la transformation de l'acétate de vinyle en diacétate d'éthylidène. L'emploi de pressions élevées ne peut pas améliorer ces conditions. L'utilisation d'un excès d'acétylène pour éliminer l'acétate de vinyle du milieu réactionnel, tout en améliorant la production en acétate, ne peut cependant pas détruire complètement l'effet nuisible de l'acide acétique.

2° PROCÉDÉS EN PHASE GAZEUSE

Ces procédés consistent à conduire un mélange d'acétylène et d'acide acétique en vapeur sur un catalyseur chauffé. Les sels de cadmium et de zinc et, en particulier,

(1) Ind. and. Ing. Chem. (1934), **26**, 560.

les acétates et les phosphates montés sur des corps poreux sont les catalyseurs les plus employés. La température de la réaction est maintenue entre 210 et 250°, l'acétylène étant pris en excès par rapport à la quantité d'acide acétique. Le mélange doit passer très rapidement sur le catalyseur afin que l'acétate de vinyle formé soit toujours mélangé à un excès de gaz n'ayant pas réagi.

USKALOW et FEINSTEIN (1) ont étudié les conditions de préparation de l'acétate de vinyle en phase gazeuse d'après le procédé décrit dans le brevet allemand 403.784. L'acétylène, issu d'un gazomètre est purifié dans une colonne inclinée contenant de la pierre ponce saturée par un mélange sulfo-chromique. L'acétylène est séché dans deux colonnes ; l'une contenant du chlorure de calcium, l'autre de l'anhydride phosphorique. L'acétylène sec arrive dans un saturateur renfermant l'acide acétique. Le mélange gazeux acétylène-acide acétique passe ensuite dans un tube chauffé électriquement et rempli de charbon actif imprégné d'acétate de zinc ou de cadmium. Après passage dans le tube de contact, le mélange réactionnel est débarrassé de l'acide acétique n'ayant pas réagi. L'acétate de vinyle est séparé par absorption dans des colonnes contenant du xylène. L'acétylène n'ayant pas réagi est de nouveau envoyé sur le catalyseur.

Entre 180 et 250°, la température de la réaction ne semble pas avoir d'influence notable sur le rendement en acétate de vinyle. Au-dessous de 180° et au-dessus de 250°, le rendement décroît.

La meilleure proportion du mélange acétylène-acide acétique est de 1 partie d'acide pour 9 parties d'acétylène, ce qui correspond à une température de 30° dans le satu-

(1) Ind. and. Ing. Chem. (1934), 26, 560.

rateur. Le rendement en acétate de vinyle varie alors entre 77 et 84 %.

Suivant d'autres procédés de préparation de l'acétate de vinyle en phase gazeuse, l'acide acétique glacial tombe sur un gel de silice granulé, imprégné de sulfate de mercure ou de phosphate de cadmium. L'acétylène arrive par le bas de l'appareil.

On a proposé aussi, comme catalyseur, une suspension, dans la paraffine, de charbon actif imprégné d'acétate de cadmium. La réaction se fait dans un récipient en aluminium qui contient 5 kgs de paraffine et 0,5 kg de poudre fine de contact. On fait passer sur ce catalyseur un mélange à parties égales d'acétylène et d'acide acétique en vapeur, la température étant maintenue à 250°. Par condensation des vapeurs, on obtient une solution contenant 30 % d'acétate de vinyle (1).

En dehors de ces préparations à partir de l'acétylène et de l'acide acétique, il existe un certain nombre de procédés d'obtention de l'acétate de vinyle qui utilisent comme matières premières l'anhydride acétique et l'acétaldéhyde ou l'un de ses polymères. Par exemple, un mélange de 12 molécules d'anhydride acétique et de 8 molécules de paralaldéhyde est chauffé à l'ébullition en présence de 12 grammes d'acide sulfurique. Les produits volatils qui se forment sont condensés et fractionnés plusieurs fois ; on obtient 132 grs d'acétate de vinyle. Afin d'éviter la polymérisation de l'acétate de vinyle au cours du fractionnement, on travaille en présence de cuivre. L'acide phosphorique et l'acide toluène-sulfonique peuvent remplacer l'acide sulfurique comme catalyseur (2).

(1) Br. all. 553.071. C. (1932) II, 1969.

(2) Br. norv. 54.728. C. (1935) II, 1612.

B. — Propriétés de l'acétate de vinyle

Constantes physiques. — L'acétate de vinyle est un liquide incolore, bouillant à 72°5. Ses tensions de vapeur, mesurées de 0° au point d'ébullition s'obtiennent par la formule :

$$\log f = 8,091 - 0,05223 \frac{3433}{T}$$

T étant la température absolue.

Sa température critique est 228°3.

Sa densité à 10° est 0,9446 et la formule suivante permet de calculer les densités à différentes températures :

$$D = 0,9445 - 0,001326 (t-10)$$

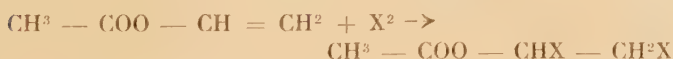
L'indice de réfraction de l'acétate de vinyle à 18° est :

$$n = 1,3955$$

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

Au point de vue chimique, l'acétate de vinyle est caractérisé par les propriétés de sa double liaison ; il forme des produits d'addition avec les halogènes et il se polymérise avec une grande facilité.

La saturation de la double liaison par les halogènes se fait à basse température, suivant la réaction :



La réaction entre le chlore et l'acétate de vinyle s'effectue dans un récipient en plomb et à la température de 0°. L'acétate est agité en présence d'un excès de chlore, et il se forme du dichloroéthylacétate. De même avec le brome, il y a formation de dibromoéthylacétate.

En présence d'acides organiques et de catalyseurs comme les sels de mercure, l'anhydride sulfurique, l'oléum ou l'acide sulfurique concentré, l'acétate de vinyle se transforme en ester de glycol.

Par chauffage à l'ébullition d'un mélange d'acétate de vinyle et d'acide acétique, en présence de catalyseurs, on obtient le diacétate d'éthylidène.

L'hydrolyse de l'acétate de vinyle ne donne pas d'alcool vinylique, mais de l'acétaldéhyde. On peut ainsi préparer de l'aldéhyde acétique par ébullition d'un mélange d'acétate de vinyle, d'acide acétique, d'eau et d'acide phosphorique. Si l'hydrolyse est faite en milieu alcoolique, avec l'acide sulfurique comme catalyseur, à côté de l'acétaldéhyde, il se forme de l'acétate d'éthyle.

La décomposition de l'acétate de vinyle est réalisée par passage de la vapeur sur du charbon actif à 470°. Il y a production de cétène, d'acétaldéhyde, d'un peu d'acide acétique, et aussi d'hydrocarbures, mais il ne se forme pas d'acétone. Le charbon actif peut être chargé d'oxyde de zinc et d'acide phosphorique comme catalyseurs.

La décomposition par les acides donne de l'anhydride acétique lorsqu'elle a lieu en présence d'acide acétique et d'un catalyseur comme l'acide sulfurique ou phosphorique. A côté de l'anhydride acétique, il se forme un peu d'acétaldéhyde et de diacétate d'éthylidène.

L'acétate de vinyle se polymérise très facilement sous l'action de la chaleur, de la lumière ultra-violette, et de

catalyseurs tels que les peroxydes, pour donner des acétates de polyvinyle.

D'après STARKWEATHER et TAYLOR (1) la polymérisation de l'acétate de vinyle suit à peu près la loi des réactions monomoléculaires. Ces auteurs ont suivi la vitesse de polymérisation d'après la mesure de la contraction observée pendant la transformation. Ils ont établi ainsi la formule suivante pour la constante de vitesse de réaction :

$$K = \frac{1}{t} \log \frac{26,8}{26,8 - X}$$

où X est la contraction pendant le temps t et 26,8 la contraction correspondant à la polymérisation complète.

La polymérisation de l'acétate de vinyle peut être ralentie ou arrêtée par certaines substances. KIA-KWE JEN et Hubert N. ALYEA (2) ont comparé le pouvoir inhibiteur de différents composés organiques au pouvoir inhibiteur de l'acide pyrogallique. Les résultats de ces mesures sont mentionnés ci-dessous :

Hydrate de chloral	0
Acide propionique	0
Oxalate de méthyle	1,2
Alcool	1,2
Acide benzoïque	5,8
Phénol	16
Alcool benzylique	26
Résorcine	29
Aniline	45
Alcool allylique	58

(1) Am. Soc. 1930.52.4709.

(2) Am. Soc. 1933.55.575.

Benzylamine	130
Pyrocatéchine	1400
Pyrogallol	3200
Hydroquinone	1000
Pyridine	2
Acétoxime	92

II. — PREPARATIONS ET PROPRIETES DE L'ACETATE DE POLYVINYLE

A. — Préparations de l'acétate de polyvinyle

L'acétate de vinyle se polymérise, en donnant une résine incolore et transparente d'acétate de polyvinyle.

Les conditions de la polymérisation de l'acétate de vinyle ont été étudiées en particulier par STAUDINGER et SCHWALBACH (1) ; nous les reproduisons ci-dessous.

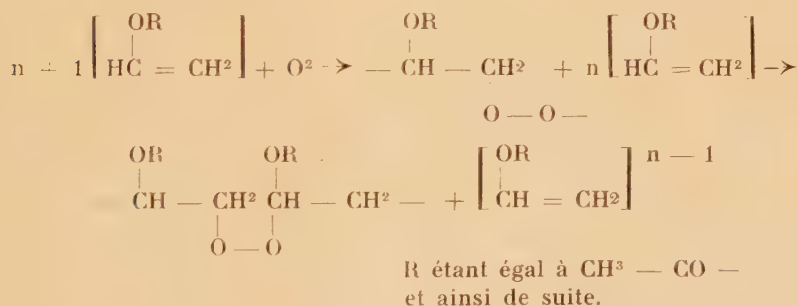
A froid, l'acétate de vinyle ne se polymérise pas en l'absence de lumière, mais il peut se polymériser dans l'obscurité sous l'influence de la chaleur, et ceci d'autant plus rapidement que la température est plus élevée. L'oxygène et les peroxydes catalysent cette transformation.

L'acétate de vinyle se polymérise à la température ordinaire sous l'action de la lumière solaire et des rayons ultra-violets.

La polymérisation de l'acétate de vinyle sous l'action

(1) Ann. 1931.488.9.56.

de la chaleur est activée par l'oxygène. La quantité d'oxygène dissous dans l'acétate, ou bien les traces de peroxyde formé par agitation de l'acétate avec l'air suffisent pour accélérer la transformation en acétate de polyvinyle. En effet, on obtient un polymère par chauffage à 100° de l'acétate de vinyle dans une atmosphère d'azote ou de gaz carbonique ; cependant la polymérisation est moins rapide que dans le cas où l'acétate est chauffé en présence d'air ou d'oxygène pur. Mais, si l'acétate de vinyle a été préalablement distillé dans une atmosphère d'azote pour l'obtenir complètement privé d'oxygène, la polymérisation dans l'azote ou dans le gaz carbonique pendant 6 semaines à 100° n'est pas plus avancée que par chauffage pendant un jour à la même température en présence d'air. La présence de l'oxygène paraît donc nécessaire pour polymériser par la chaleur l'acétate de vinyle. STAUDINGER et SCHWALBACH expliquent l'action de l'oxygène par la formation d'un produit d'addition, qui permet à la molécule de s'allonger par le mécanisme suivant :

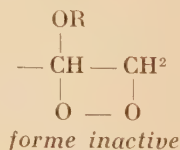
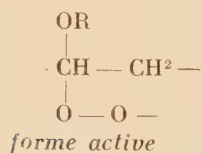


L'acétate de vinyle se polymérise à froid sous l'action des rayons ultra-violetts ; mais, au contraire de ce qui se passe sous l'action de la chaleur, l'oxygène ou l'air retardent très fortement la polymérisation par irradiation

à la lampe à vapeurs de mercure, alors qu'elle se fait très rapidement en atmosphère d'azote ou de gaz carbonique.

L'action de l'oxygène est donc totalement différente suivant le mode de polymérisation. Alors que l'oxygène catalyse positivement la polymérisation par la chaleur, il agit en catalyseur négatif dans la polymérisation par exposition aux rayons ultra-violets. STAUDINGER et SCHWALBACH supposent que les molécules d'acétate de vinyle sont activées sous l'action des radiations lumineuses, et elles sont alors capables de se fixer entre elles pour former le polymère. En présence d'oxygène, ces molécules activées sont détruites et, par suite, la polymérisation est empêchée.

STAUDINGER et SCHWALBACH, pour expliquer la différence de comportement de l'oxygène dans la polymérisation par la chaleur et par la lumière, admettent aussi l'existence de deux sortes de peroxydes. Le peroxyde formé à chaud est actif et peut amorcer la polymérisation alors que le peroxyde formé à froid est inactif ; ils ont pour formules :



Le degré de polymérisation varie suivant les conditions dans lesquelles le polymère a été préparé. On n'a pas observé d'acétate de polyvinyle de degré de polymérisation inférieur à 20, ni de degré supérieur à 1.000. Généralement, le degré de condensation varie entre 20 et 900 ; ce qui correspond à une variation de poids moléculaire de 1.700 à 80.000 environ.

Les acétates de polyvinyle à poids moléculaire élevé se forment dans la polymérisation à froid et sous l'action de la lumière, de l'acétate de vinyle privé d'oxygène, en atmosphère d'azote.

Sous l'action de la chaleur, le degré de polymérisation est d'autant plus faible que la température est plus élevée. Les acétates de polyvinyle préparés à 180°, en atmosphère d'azote, ont un degré de polymérisation d'environ 100 ; ceux préparés à 100° entre 150 et 250.

En présence d'oxygène, aussi bien pour la polymérisation par la lumière que pour la polymérisation par la chaleur, on obtient des produits de poids moléculaire plus faible qu'en présence d'azote ou de gaz carbonique. STAUDINGER et SCHWALBACH attribuent ceci au fait que l'oxygène se fixe sur les valences finales et empêche ainsi l'accroissement de la molécule.

Lorsque la polymérisation de l'acétate de vinyle se fait dans un solvant, les polymères obtenus ont un poids moléculaire peu élevé, malgré que la transformation s'accomplisse lentement. Le solvant a donc pour effet d'empêcher l'accroissement de la molécule. STAUDINGER et SCHWALBACH ont étudié l'influence de la nature du solvant sur la polymérisation de l'acétate de vinyle par irradiation aux rayons ultra-violet. Les solutions, contenant 10 grs de solvant et 10 grs d'acétate de vinyle étaient versées, après polymérisation, dans l'éther de pétrole, afin de précipiter les polymères dont le poids moléculaire était pris par viscosité.

Les résultats de ces essais sont consignés dans le tableau ci-contre :

Industriellement, la polymérisation de l'acétate de vinyle en vue de l'obtention des résines vinyliques pour

<i>Solvants:</i>	<i>Rendements en grs</i>	<i>P. M.</i>
Ether de pétrole.....	8,2	20.000
Ether acétique	8,6	15.000
Décaline	4,8	8.000
Acétone	4,2	7.000
Cyclohexanol	5,8	8.000
Alcool	8,8	8.000
Chlorobenzène	1,5	5.500
Chloroforme	6,8	3.500

la préparation des matières plastiques ou des vernis, se fait toujours en présence de catalyseurs qui sont généralement des peroxydes, comme les peroxydes de benzoyle, de baryum, l'eau oxygénée, ou des perborates, persulfates, ou bien alors des anhydrides d'acides, ou des aldéhydes.

Un procédé de polymérisation en continu consiste à laisser couler l'acétate de vinyle le long de la paroi d'un tube dont la partie supérieure a une température juste inférieure au point d'ébullition de l'acétate et dont la partie inférieure est chauffée à 200° par des serpentins. Le polymère chaud peut être moulé directement (1).

La polymérisation de l'acétate de vinyle en présence de catalyseur est fortement exothermique et peut être parfois explosive. Lorsqu'on opère sur de petites quantités, on peut avoir recours au refroidissement, mais cela n'est plus possible lorsque les préparations portent sur une grande échelle. HERMANN et HAELMEL (2) ont surmonté cette difficulté en amorçant la réaction par chauffage à reflux, dans un premier récipient, d'une petite quantité

(1) Br. F. 723.440 (1931). Chem. Abs. (1932) **26**, 4065.

(2) Br. am. 1.710.825. Chem. Abst. (1929) **23**, 3114.

d'un mélange d'acétate de vinyle et de catalyseur. L'acétate restant est ensuite rajouté de manière que la température ne s'élève pas au-dessus du point d'ébullition. La polymérisation est achevée dans un deuxième récipient.

La présence d'un peu d'eau améliore les rendements en acétate de polyvinyle. Par exemple, en opérant avec 0,1 % de peroxyde de benzoyle et à une température supérieure à 100°, pendant 2 heures, 50 à 60 % seulement de l'acétate sont polymérisés. Dans les mêmes conditions, le catalyseur étant employé en présence d'un peu d'eau, le rendement est porté à 80 % (1).

A la place du peroxyde de benzoyle on utilise aussi des solutions d'eau oxygénée, de perborates, de persulfates, de peroxyde de baryum et l'activité de ces solutions est améliorée par addition de substances alcalines, comme la soude caustique, les borates et les phosphates alcalins, les oxydes de zinc et de magnésium, l'ammoniaque et l'hexaméthylène tétramine.

Le catalyseur peut aussi être constitué par un mélange de persels et d'anhydrides d'acides aliphatiques.

SHRIVER (2) a proposé le peroxyde d'acétylbenzoyle comme catalyseur. Il est plus actif que le peroxyde de benzoyle, puisque des quantités variant de 0,15 à 0,3 % produisent des corps de même degré de polymérisation que 1 % de peroxyde de benzoyle.

La polymérisation dans un solvant est plus lente, mais plus facilement contrôlable ; elle permet d'arrêter la réaction avant la formation de corps insolubles. Les propriétés des polymères obtenus varient avec la nature

(1) Br. am. 1.586.803.

(2) Br. am. 1.938.870. Chem. abs. (1934) 28, 1360.

du solvant. Par polymérisation dans le toluène en présence de peroxyde de benzoyle, on obtient un corps fondant à 180°. Si l'acétate de vinyle contient 1 % d'acétaldéhyde, par polymérisation dans l'alcool avec le peroxyde de benzoyle on aboutit à un produit jaune fondant à 100°.

Les résines d'acétate de vinyle peuvent être obtenues directement à partir de l'acétylène sans avoir à isoler l'ester. L'acétylène est introduit sous pression dans l'acide acétique contenant des petites quantités de composés métalliques ou des anhydrides d'acides. Si l'acétylène est dilué avec un gaz inerte, la pression peut atteindre plus de 10 atmosphères, et on obtient alors des résines d'acétate de polyvinyle de consistance variable (1).

B. — Propriétés des acétates de polyvinyle

Les résines d'acétate de polyvinyle peuvent contenir des petites quantités de monomère, d'acétaldéhyde ou d'acide acétique. Ces corps sont éliminés par entraînement à la vapeur et la résine est ensuite séchée sous vide, ou bien l'acétate de polyvinyle est dissous dans un solvant organique et la solution est ensuite distillée.

Les acétates de polyvinyle qui sont obtenus par chauffage, ou par exposition à la lumière, sont des résines transparentes, incolores ou légèrement colorées en jaune. Elles ont été mises dans le commerce sous le nom de *mowilithes* en Allemagne.

Leur densité est voisine de 1,25 et elles se décomposent par chauffage au-dessus de 200°.

Leur degré de polymérisation varie suivant les conditions dans lesquelles la polymérisation a été effectuée.

(1) Br. all. 373.369.

Le tableau suivant donne les propriétés des résines préparées dans des conditions variables.

CONDITIONS	Poids moléculaire	Degré de poly- mérisation
Dans l'oxygène à 100°.....	13.000	170
Dans CO ² à 100°.....	22.000	
(Acétate contenant O ²).		250
Dans le vide à 100°.....	22.000	250
(Acétate contenant O ²).		
Par la lumière, dans l'oxygène..	27.000	310
Par la lumière dans CO ²	38.000	440
(Acétate contenant O ²).		
Par la lumière dans N ²	60.000	700
(Acétate privé d'oxygène).		

Les résines d'acétate de polyvinyle sont solubles dans le benzène, le toluène, le xylène, mais insolubles dans les hydrocarbures de la série grasse. En général, elles se dissolvent mieux dans les esters à poids moléculaire peu élevé que dans les termes supérieurs d'une même série homologuée. L'acétone les dissout rapidement. Elles sont solubles dans les alcools éthylique et méthylique et se gonflent sans se disperser dans les alcools butylique et amylique. Les acides acétique et propionique, l'acétaldéhyde, le chloroforme, le bromoforme, le tétrachlorure de carbone, la pyridine, sont également des solvants de l'acétate de polyvinyle.

Jusqu'à ces dernières années on n'avait pas encore de données précises sur la constitution des polymères d'acétate de polyvinyle et OSTWALD les classait comme émulsoides.

On a prouvé que ces résines n'étaient pas constituées par un corps homogène, mais qu'elles étaient formées

d'un mélange de polymères de degrés de polymérisation différents. Les différences dans la solubilité, la dureté, la viscosité des mowilithes proviennent des différences dans le degré de polymérisation moyen des acétates de polyvinyle qui les composent.

On a supposé que les molécules d'acétate de polyvinyle étaient de forme allongée, et qu'elles étaient constituées par la réunion de molécules d'acétate de vinyle liées entre elles par des valences normales.

La justification de cette hypothèse a été apportée par les travaux de STAUDINGER et SCHWALBACH (1). Ces auteurs ont fait polymériser de l'acétate de vinyle en présence de chloroforme, et ils ont obtenu un produit ayant un degré de polymérisation *moyen* d'environ 30, qui contenait du chlore. Par réduction de ce produit par l'acide iodhydrique et le phosphore, il se forme un carbure paraffinique qui retient du phosphore. Après purification sous vide et sur la chaux sodée, on obtient une paraffine qui, traitée par un solvant, se divise en une partie facilement soluble, de poids moléculaire peu élevé, et une partie difficilement soluble à poids moléculaire élevé. Les carbures qui constituent ce résidu correspondent à un degré de polymérisation d'environ 33. Donc, au cours de la réduction, la chaîne ne s'est pas rompue. On peut en conclure que, par polymérisation, plusieurs molécules d'acétate de vinyle s'unissent par des valences normales pour former une molécule allongée en forme de chaîne.

STAUDINGER et SCHWALBACH ont observé, après estimation du poids moléculaire par la méthode cryoscopique, que les acétates de polyvinyle à poids moléculaire élevé

(1) Ann. (1931) 488, 9 à 56.

donnaient des solutions plus visqueuses que les acétates à poids moléculaire plus faible, les solutions étant à concentration égale.

Le poids moléculaire des acétates de polyvinyle peut se calculer, à partir de la formule :

$$K_m = \frac{\eta}{C.M}$$

η est la viscosité spécifique, C la concentration de la solution, M le poids moléculaire, et K_m une constante qui a été calculée à partir du poids moléculaire mesuré par cryoscopie. La valeur de cette constante est $2,6.10^{-4}$.

Lorsque les acétates de polyvinyle ont un poids moléculaire faible, c'est-à-dire inférieur à 4.000, leurs solutions suivent la loi de Poiseuille.

Dans les solutions diluées d'un même acétate de polyvinyle, le rapport de la viscosité à la concentration est à peu près constant. Pour les solutions concentrées, la valeur de ce rapport croît avec la concentration.

Par élévation de température, la viscosité diminue d'un pourcentage indépendant de la concentration, et, par refroidissement, elle reprend les mêmes valeurs qu'avant le chauffage. Cette variation réversible de la viscosité indique que les particules dissoutes représentent des molécules et non des micelles, car, si les particules avaient une structure micellaire, la variation de la viscosité spécifique dépendrait non seulement de la température, mais aussi de la concentration, car la masse des micelles change avec la concentration. On explique cette variation de la viscosité spécifique avec la température, en admettant que, dans une solution d'acétate de polyvinyle, les molécules de solvant sont liées coordina-

tivement avec la molécule dissoute par les groupements capables de réagir, par exemple avec les groupements carboxyle-CO. L'élévation de la température rompt ces liaisons, et, par suite, la viscosité diminue.

Saponification des acétates de polyvinyle

L'acétate de polyvinyle se saponifie avec une très grande facilité pour se transformer en alcool polyvinylique soluble dans l'eau et insoluble dans les solvants organiques. Suivant le degré de polymérisation de l'acétate de polyvinyle et le mode de saponification, on aboutit à des alcools polyvinyliques de propriétés différentes.

La saponification se fait, soit en milieu acide, soit en milieu basique.

Dans la saponification acide, on chauffe à l'ébullition, pendant quelques heures, une solution alcoolique d'acétate de polyvinyle avec de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique. Le produit obtenu après précipitation par l'alcool donne un corps semblable à la gélatine. Pour obtenir des produits sous forme de poudre, il faut alcaliniser légèrement la solution aqueuse avant la précipitation par l'alcool.

Les alcools polyvinyliques obtenus par saponification alcaline sont toujours colorés en jaune ou en brun clair.

STAUDINGER et SCHWALBACH indiquent le mode opératoire suivant pour la saponification alcaline. 10 grs d'acétate de polyvinyle sont dissous dans 200 à 600 ccs d'alcool suivant la solubilité. On introduit, en agitant, une solution de sodium dans l'alcool à 96°, avec un excès de sodium sur la quantité calculée. Au début, la solution est légèrement colorée en rouge et il se dégage une odeur d'éther acétique. Après 5 minutes, l'alcool polyvinylique

commence à précipiter et on le sépare après 24 heures de repos ou après 2 heures de chauffage à l'ébullition. L'alcool polyvinylique est ensuite dissous dans l'eau, et, pour éliminer les derniers groupes acétyles, la solution aqueuse est additionnée de 50 ccs d'une solution concentrée de potasse et abandonnée pendant 24 heures. La potasse est ensuite éliminée par dialyse et la solution aqueuse est concentrée sous vide, jusqu'à ce qu'un peu d'alcool polyvinylique précipite. Cette solution concentrée est versée dans l'alcool afin de séparer complètement l'alcool polyvinylique.

Lorsque la saponification est faite avec un défaut d'alcali on obtient des acétates de polyvinyle qui, à côté des groupements estérifiés contiennent aussi des groupements hydroxyles libres. Ces produits sont facilement solubles dans l'eau. A la différence des alcools polyvinyliques purs, ils se dissolvent dans le dioxane et ils ne sont pas précipitables de leur solution aqueuse par addition d'alcool.

Les différences de viscosité des solutions que donnent les acétates de polyvinyle de degrés de polymérisation différents, se retrouvent avec les solutions d'alcools polyvinyliques. Les alcools, obtenus à partir d'acétates à poids moléculaire élevé forment des solutions visqueuses.

Nous nous sommes proposé, dans le présent travail, d'étudier la marche et le mécanisme de la polymérisation de l'acétate de vinyle sous l'influence de différents facteurs et, en particulier, sous l'action de l'oxygène. Il a déjà été signalé que l'oxygène agissait comme catalyseur positif dans la polymérisation sous l'action de la

chaleur, et comme catalyseur négatif dans la polymérisation par les rayons ultra-violet. Il était intéressant de rechercher la cause de ce phénomène qui a été également observé pour d'autres corps facilement polymérisables, comme l'acroléine, et, qui met en évidence le rôle important des peroxydes d'autoxydation.

Plan du travail

I. — Etude des différentes méthodes de contrôle de la marche de la polymérisation de l'acétate de vinyle.

II. — Présence et dosage des peroxydes d'autoxydation dans l'acétate de vinyle commercial.

III. — Préparation d'un acétate de vinyle sans peroxydes et étude de l'absorption de l'oxygène par ce produit.

IV. — Polymérisation de l'acétate de vinyle sous l'action de la chaleur sans intervention de catalyseur.

V. — Polymérisation de l'acétate de vinyle sous l'action de la chaleur avec intervention de peroxyde de benzoyle : influence de la température et de la dose de peroxyde de benzoyle ajoutée.

VI. — Polymérisation de l'acétate de vinyle en solution sous l'action de la chaleur.

VII. — Polymérisation de l'acétate de vinyle sous l'action des rayons ultra-violet.

VIII. — Théorie de la polymérisation de l'acétate de vinyle sous l'action de la chaleur ou des rayons ultra-violet.

CHAPITRE II

DIFFERENTES METHODES DE CONTROLE DE LA MARCHÉ DE LA POLYMERISATION DE L'ACETATE DE VINYLE, SOIT SOUS L'ACTION DE LA CHALEUR, SOIT SOUS L'ACTION DES RAYONS ULTRA-VIOLETS.

Propriétés physiques de l'acétate de vinyle utilisé comme matière première (fabrication Rhône-Poulenc)

L'acétate de vinyle, que nous avons utilisé, est un liquide incolore ; sa densité à 20° est 0,9347. Son point d'ébullition sous la pression atmosphérique normale est 72°5 ; il varie avec la pression, de la manière suivante :

Pression en m/m.	Point d'ébullition
760	72°5
581	58°5
421	55°
370	50°5
290	46°5
276	45°
249	40
196	36°5
141	29°5
123	26°
44	18°

Le coefficient de viscosité absolue de cet acétate de vinyle à la température de 17° est 0,0045746. Son indice de réfraction à 18° par rapport à la raie D du sodium est 1,3955.

Le catalyseur généralement utilisé pour la polymérisation de l'acétate de vinyle est le peroxyde de benzoyle. L'introduction de 1 % de ce corps dans l'acétate, ne modifie pas les constantes données ci-dessus, d'une manière appréciable.

Contrôle de la marche de la polymérisation

Sous l'influence de la chaleur, ou sous l'action des rayons ultra-violet, l'acétate de vinyle se transforme en une résine solide, transparente et incolore d'acétate de polyvinyle. La transformation de l'acétate monomère en résine n'est pas immédiate. Entre l'acétate liquide et le produit final solide, il se forme des corps visqueux qui sont des solutions des polymères dans l'acétate non transformé.

Dans ce chapitre, nous étudierons comment varient les principales propriétés physiques de l'acétate de vinyle, et l'emploi qui peut être fait de ces variations pour le contrôle de la marche de la polymérisation.

1° DENSITÉ

On observe, évidemment, au cours de la polymérisation, un accroissement progressif de la densité.

Nous avons utilisé, pour faire les mesures, la balance densimétrique de COLLOT, qui est, dans ce cas, l'appareil le plus pratique, mais qui exige, par contre, une assez grande quantité de liquide.

La variation de la densité ne permet pas de suivre complètement la marche de la polymérisation, car les produits obtenus sont, au bout d'un certain temps, très visqueux, de sorte que la mesure de la densité par cette méthode devient difficile.

Par exemple, au cours d'une polymérisation par les rayons ultra-violets de l'acétate de vinyle contenant 1 % de peroxyde de benzoyle, on a observé les variations suivantes de la densité :

Temps d'exposition :	Densité à 20° :
0	0,9347
2 heures	0,9784
4 —	1,0052
6 —	1,0247

Les mesures par la balance de COLLOT n'ont pu être poussées plus loin, alors que le produit final a une densité voisine de 1,28.

L'augmentation de la densité a pour conséquence une diminution du volume du liquide. Cette contraction peut être mesurée, pour une polymérisation par les rayons ultra-violets, en plaçant, par exemple, de l'acétate de vinyle à 1 % de peroxyde de benzoyle, dans un tube de quartz de 50 cm de long et de 0,5 cm de diamètre intérieur. Pour un essai portant sur 10 cm³ d'acétate, on a observé les variations suivantes :

Temps d'exposition :	Contraction en cm ³ :
25 minutes	0,4
45 —	0,92
60 —	1,02

La polymérisation de l'acétate de vinyle se faisant avec un fort dégagement de chaleur, il se forme à l'inté-

rieur du tube, des bulles qui gênent une lecture exacte des volumes.

2° VISCOSITÉ

L'estimation de la viscosité est la mesure la plus intéressante pour le contrôle de la marche de la polymérisation de l'acétate de vinyle, car c'est la propriété physique qui subit la plus grande variation, et, d'autre part, elle permet d'apprécier, dans une certaine mesure, le poids moléculaire des polymères.

Mais, comme pour la densité, la mesure de la viscosité ne peut pas être conduite très loin lorsqu'on opère directement sur les produits obtenus, il faut opérer sur des solutions benzéniques de ces produits.

Pour une polymérisation par les rayons ultra-violets, de l'acétate de vinyle à 1 % de peroxyde de benzoyle, la viscosité des solutions à 10 % des produits obtenus dans le benzène varie comme suit :

Temps d'exposition :	Temps d'écoulement à 20° :
0	20" 2/5
15 minutes	20" 2/5
30 —	20" 2/5
50 —	27"
60 —	43"
65 —	1' 25"
75 —	1' 45"

La dernière mesure correspond à la polymérisation complète.

Ces mesures de viscosité ont été faites avec le viscosimètre bien connu de Beaume-Vigneron en utilisant un tube capillaire de constante K égale à 0,000327.

Pour des expériences comparatives, il est inutile de

déterminer la viscosité absolue η de la solution par application de la formule :

$$\eta = K.d.t.$$

K étant la constante caractéristique du tube viscosimétrique, d la densité du liquide et t le temps d'écoulement.

On peut, à la rigueur, négliger les variations de la densité et exprimer les viscosités en secondes.

3° INDICE DE RÉFRACTION

L'indice de réfraction de l'acétate de vinyle croît au cours de sa polymérisation. Mais le contrôle de la marche de la réaction par la variation de l'indice de réfraction n'est pas un procédé commode. Les mesures ne peuvent pas être faites directement sur les produits de la polymérisation, car ils ont une trop grande viscosité, ce qui rend difficile le nettoyage de la cuve du réfractomètre. Si l'on opère sur des solutions, les variations sont alors trop faibles pour permettre de différencier les produits. Par exemple, pour une polymérisation par les rayons ultra-violets, de l'acétate de vinyle à 1 % de peroxyde de benzoyle, l'indice de réfraction varie de la manière suivante, pour des solutions à 1 % dans le benzène :

Temps d'exposition :	Indice de réfraction :
0	1,4995
1 heure	1,5010
2 —	1,5017
3 —	1,5018

4° INDICE D'IODE

L'acétate de vinyle fixe facilement de l'iode sur la double liaison et son indice d'iode est 294. La polymérisation se faisant par l'intermédiaire de la double liaison

on devrait constater un abaissement de la valeur de cet indice au cours du phénomène. Ainsi, la mesure de l'indice d'iode devrait pouvoir fournir un moyen de suivre quantitativement la polymérisation de l'acétate de vinyle, d'après la quantité d'acétate monomère disparu.

Si l'on effectue la mesure de l'indice d'iode des produits en cours de polymérisation suivant la méthode classique de Hübl, on constate que les résultats obtenus dans deux déterminations parallèles faites sur un même produit, sont peu concordantes, en raison de la faible solubilité des polymères dans le chloroforme utilisé dans la méthode de Hübl.

Nous avons abandonné ce procédé de contrôle.

5° PRÉCIPITATION PAR L'ÉTHER DE PÉTROLE.

DÉTERMINATION DU POIDS MOLÉCULAIRE DU PRÉCIPITÉ

L'éther de pétrole, qui est un solvant de l'acétate de vinyle, ne dissout pas ses divers polymères. Pour isoler les acétates de polyvinyle on peut employer le procédé suivant : la solution benzénique des produits polymérisés est versée dans un volume égal d'éther de pétrole. Suivant le degré de polymérisation, les acétates de polyvinyle se précipitent sous forme de poudre ou bien sous forme d'une masse blanchâtre caoutchouteuse. Après décantation du liquide, les polymères précipités sont portés dans l'étuve à vide, à une température inférieure à 30°, afin d'éliminer l'éther de pétrole et le monomère restant, sans modifier le degré de polymérisation du produit.

La précipitation par l'éther de pétrole est totale, en effet, l'évaporation du liquide décanté ne laisse pas de résidu.

Les polymères, débarrassés de l'éther de pétrole, sont pesés.

La précipitation des acétates de polyvinyle peut aussi se faire par l'eau, en dissolvant les polymères dans un solvant miscible avec l'eau, comme l'acétone ; mais l'élimination de l'eau est plus difficile que celle de l'éther de pétrole.

La précipitation par l'éther de pétrole permet donc d'isoler les polymères et de suivre la marche de la polymérisation d'une manière quantitative.

Il reste à déterminer le degré de polymérisation, c'est-à-dire le poids moléculaire moyen des produits obtenus.

Certains auteurs ont mesuré ce poids moléculaire par la méthode cryoscopique, mais, en raison de sa valeur élevée, on ne peut attacher qu'une confiance relative à ces déterminations. En effet, les polymères ont des poids moléculaires qui varient entre 3.000 et 80.000, ce qui nécessite, pour les différencier, d'apprécier le point de congélation du solvant à un millième de degré près. Aussi, la méthode cryoscopique doit-elle être écartée.

Des résultats plus intéressants sont obtenus par la méthode viscosimétrique. STAUDINGER a établi, à partir de la formule d'EINSTEIN, une relation donnant le poids moléculaire des substances organiques à poids moléculaire élevé. Cette relation est la suivante :

$$M = \frac{1}{K_m} \cdot \frac{\eta_s}{C} \quad (1)$$

M est le poids moléculaire, C la concentration de la solution, K_m une constante caractéristique de la substance essayée.

η_s est la viscosité spécifique, c'est-à-dire l'accroissement de viscosité dû à l'introduction de la substance dans le solvant.

On peut écrire :

$$\eta_s = \eta_r - 1$$

η_r étant la viscosité relative, c'est-à-dire le rapport de la viscosité de la solution à la viscosité du solvant pur.

Cependant, on ne doit pas attacher une valeur trop absolue aux résultats donnés par cette formule. Il résulte, en effet, des travaux de STAUDINGER et SCHWALBACH, que la constante Km varie avec le poids moléculaire de l'acétate de polyvinyle.

Ces auteurs ont estimé le poids moléculaire à partir de la teneur en chlore des polymères préparés dans le chloroforme, et ils ont calculé la valeur de Km pour des acétates de polyvinyle de degrés de polymérisation différents. Ces résultats sont reproduits ci-dessous :

Poids moléculaire à partir de la teneur en chlore :	$\frac{\eta_s}{C}$	$Km = \frac{\eta_r}{C.M}$
1560	0,52	$3,3.10^{-4}$
2150	0,63	$2,7.10^{-4}$
2700	0,79	$2,9.10^{-4}$
3900	1,03	$2,9.10^{-4}$
4400	1,19	$2,6.10^{-4}$

D'autre part, la valeur du rapport $\frac{\eta_s}{C}$ varie, pour un même corps, avec la concentration. Dans le tableau suivant, STAUDINGER et SCHWALBACH ont reproduit, pour un acétate de polyvinyle de poids moléculaire 20.000, les valeurs de la viscosité spécifique pour des solutions de concentrations différentes dans l'acétate de monoéthyl-gly-

col. Ils ont noté les valeurs de la viscosité spécifique trouvées expérimentalement et les valeurs calculées à partir de la formule :

$$\eta_s = K_m \cdot C \cdot M$$

en supposant K_m constant et égal à $2,6 \cdot 10^{-4}$, C étant la concentration de la solution en molécules d'acétate de vinyle monomère par litre :

C	η_r	η_s trouv. exp.	η_s calculée	$\frac{\eta_s}{C}$
0,025	1,13	0,13	—	5,2
0,05	1,26	0,26	0,26	5,2
0,1	1,54	0,54	0,52	5,4
0,2	2,22	1,22	1,04	6,1
0,5	5,27	4,27	2,60	8,5
1,0	14,3	13,3	5,20	13,3

On peut également calculer les poids moléculaires à partir de la formule :

$$M = K_c \cdot K_{cm} (2)$$

K_c étant égal à $\frac{\log. \eta_r}{C}$, η_r étant la viscosité relative

et C la concentration en molécules, par litre, d'acétate de vinyle monomère.

K_{cm} est une constante qui a pour valeur 10^4 .

Les formules (1) et (2), permettant de calculer le poids moléculaire moyen, s'appliquent à des solutions diluées, dont la concentration ne doit pas dépasser 2 % en acétate de polyvinyle. La formule (2) donne des résultats plus faibles que l'autre relation, à moins d'opérer sur des solutions extrêmement diluées ; mais alors, les viscosités sont très peu variables d'un produit à l'autre.

Afin d'avoir des résultats comparables, il faut prendre des solutions ayant toujours même concentration, celle-ci étant choisie voisine de 2 % pour obtenir des différences de viscosité suffisamment nettes.

6° DÉGAGEMENT DE CHALEUR PENDANT LA POLYMÉRISATION

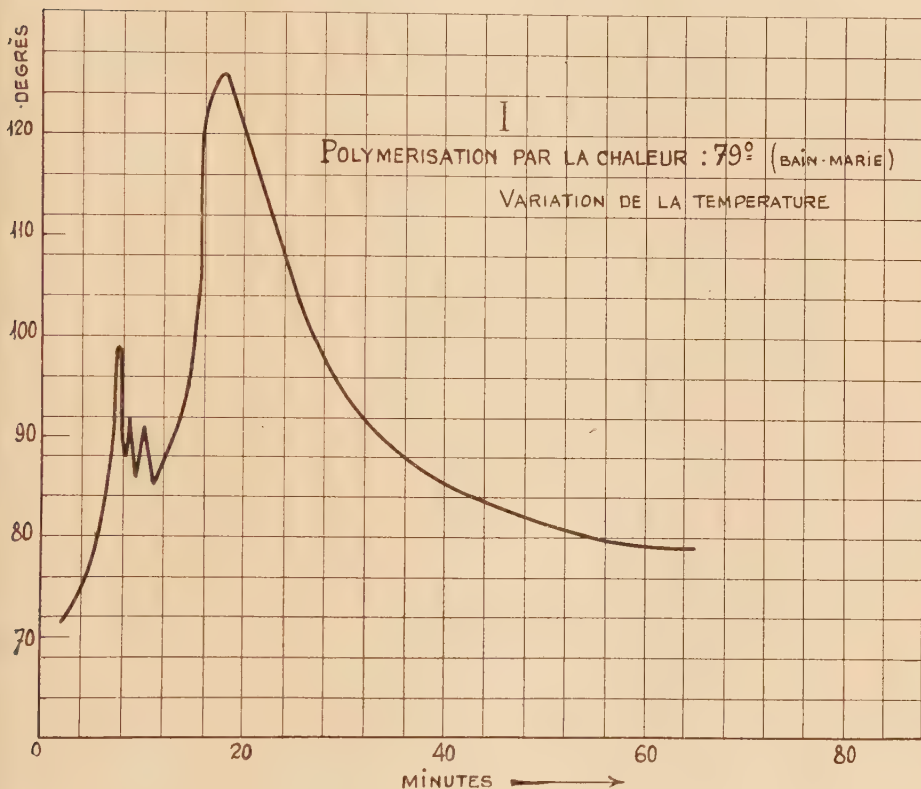
La polymérisation de l'acétate de vinyle, aussi bien sous l'action des rayons ultra-violets que sous l'action de la chaleur, est une réaction exothermique, et on peut suivre, dans les deux cas, l'élévation de température qui accompagne la polymérisation.

Dans le cas de la polymérisation par la chaleur, nous avons fait des essais sur 40 grs d'acétate de vinyle contenant 1 % de peroxyde de benzoyle ; le mélange était placé dans un ballon de 100 cc. dont le bouchon était muni d'un thermomètre et d'un réfrigérant ascendant. Le ballon était plongé dans un bain-marie chauffé à 79° et maintenu à cette température pendant toute la durée de l'opération.

La température du milieu réactionnel monte rapidement au-dessus de celle du bain-marie. Après 7 à 8 minutes de chauffage, l'acétate commence à présenter une certaine viscosité. Au bout d'environ 20 minutes, le thermomètre atteint un maximum qui dépasse légèrement 125°. La température ne se maintient pas à ce maximum ; elle décroît d'abord rapidement, puis, plus lentement, pour revenir à 79° après une heure de chauffage. Le produit de la polymérisation se présente alors, après refroidissement, sous forme d'une résine dure, transparente et incolore.

La courbe I représente l'élévation de température. Avant d'atteindre le maximum de 125°, la température

monte d'une façon irrégulière, ce qui se traduit par une série de maxima et de minima. Ceci est dû à ce que, sous l'action de la chaleur dégagée, il se forme une assez grande quantité de vapeurs d'acétate de vinyle, qui sont condensées par le réfrigérant et qui retombent dans le



ballon en refroidissant son contenu. En réalité, la courbe devrait présenter une allure régulière jusqu'au maximum.

Après environ 30 minutes de chauffage, on n'observe plus de condensation de vapeurs d'acétate de vinyle dans

le réfrigérant. On en conclut qu'à ce moment, tout l'acétate monomère a participé à la polymérisation.

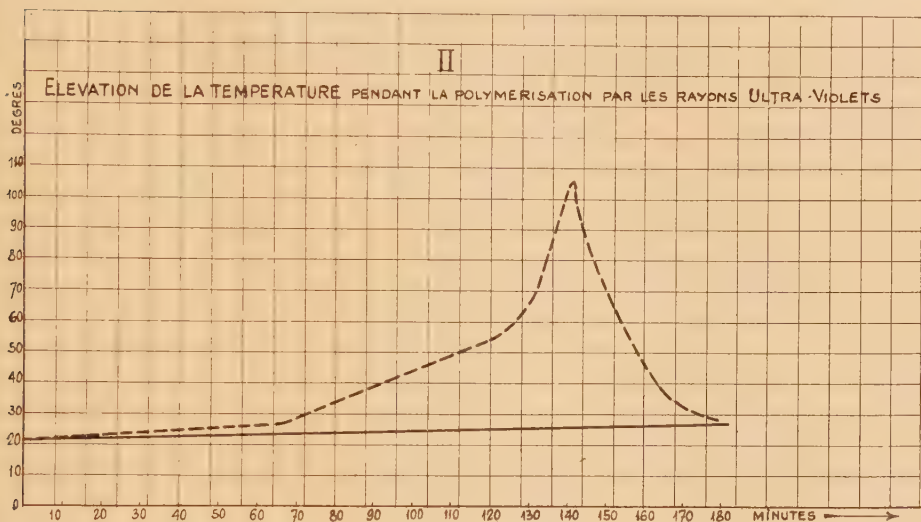
Au moment où la température atteint son maximum, la réaction devient tumultueuse par simple agitation du ballon. Cet indice peut être utilisé pour comparer les vitesses des polymérisations effectuées dans des conditions diverses ; par exemple, pour étudier l'influence de la masse de catalyseur introduite dans l'acétate de vinyle, on pourra comparer les temps nécessaires pour constater la réaction tumultueuse après agitation.

Dans le cas de l'irradiation par les rayons ultra-violet, la polymérisation a été faite sur 10 grs d'acétate de vinyle à 1 % de peroxyde de benzoyle, remplissant presque complètement un petit tube de quartz. Le bouchon du tube était enduit de paraffine afin d'éviter le contact avec l'air extérieur et était muni d'un thermomètre plongeant dans le liquide.

Un tube témoin, contenant de l'eau, permettait de connaître l'élévation de température due à la chaleur dégagée par la lampe à vapeur de mercure. Les deux tubes étaient exposés dans les mêmes conditions à l'action des rayons ultra-violet.

Dans les conditions de l'expérience, la courbe II montre qu'une exposition d'une heure est nécessaire pour amorcer la réaction ; le liquide est encore mobile. La température s'élève ensuite lentement, d'une façon régulière, jusqu'à 55°, après deux heures d'irradiation ; en même temps, l'acétate de vinyle s'épaissit. La température monte alors plus rapidement, et, à 70°, de grosses bulles se dégagent à travers le liquide qui est très visqueux. Le maximum de 105° est atteint après 2 heures d'exposition, et, après 3 heures, le polymère a repris la température initiale.

Comme dans le cas de polymérisation par la chaleur, on peut utiliser, pour comparer des vitesses de polymérisation, le temps nécessaire pour que l'acétate de vinyle entre en ébullition par agitation.



Nous avons généralement employé, pour contrôler la marche de la polymérisation de l'acétate de vinyle, la précipitation des polymères par l'éther de pétrole et la mesure de la viscosité de leurs solutions dans le benzène. Cette méthode est la plus commode et la plus précise, car elle permet de suivre la polymérisation d'une manière quantitative et aussi d'apprécier le degré de polymérisation des corps obtenus.

CHAPITRE III

PRESENCE ET DOSAGE DES PEROXYDES DANS L'ACETATE DE VINYLE COMMERCIAL

Réaction des peroxydes de l'acétate de vinyle

L'acétate de vinyle du commerce n'est pas absolument pur. Au cours de sa préparation, ou pendant sa conservation en présence d'air, il absorbe de l'oxygène pour former des peroxydes d'autoxydation. Ces peroxydes sont mis en évidence par agitation de l'acétate de vinyle avec une solution à 10 % d'iodure de potassium. Il se produit une coloration jaune due à la libération de l'iode par l'oxygène actif. La sensibilité de cette réaction est augmentée si l'on opère en milieu homogène, ce que l'on obtient facilement en ajoutant une quantité suffisante d'alcool afin de n'avoir plus qu'une seule couche liquide.

La teinture de Gaïac, qui permet de déceler de très petites quantités de peroxyde de benzoyle introduites dans l'acétate de vinyle, n'est pas un réactif assez sensible pour la recherche des peroxydes d'autoxydation.

Dosage des peroxydes dans l'acétate de vinyle

On suppose que les peroxydes de l'acétate de vinyle sont produits par la saturation de la double liaison par une molécule d'oxygène ; mais on ignore la formule

exacte de ces corps. On ramènera donc le dosage des peroxydes au dosage de l'oxygène actif contenu dans l'acétate de vinyle.

Le principe de ce dosage consiste à faire réagir, en milieu alcoolique, l'acétate de vinyle sur une solution d'iodure de potassium et à doser l'iode libéré par une solution titrée d'hyposulfite de soude.

La décomposition des peroxydes en milieu neutre est très lente, et elle est incomplète. Pour doser la totalité des peroxydes, on doit opérer en milieu acide. Pour fixer le choix de l'acide à employer, nous avons essayé les acides sulfurique, chlorhydrique et acétique, en effectuant les dosages sur les quantités suivantes de réactifs :

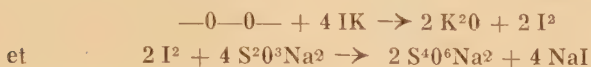
Acétate de vinyle.....	5 cc.
Alcool à 95°.....	15 cc.
Solution d'iodure de potassium à 10 %....	5 cc.
Acide concentré (SO^4H^2 , HCl ou $\text{CH}^3\text{CO}^2\text{H}$).	0,5 cc.

L'acide acétique provoque une forte diminution de la coloration jaune de la solution contenant l'acétate de vinyle, l'alcool et l'iodure de potassium ; de sorte que, lors du titrage de l'iode libéré, quelques gouttes d'hyposulfite de soude suffisent pour amener la décoloration complète. La solution se recolore après quelques minutes, mais le dosage des peroxydes en présence d'acide acétique est très long et les résultats obtenus sont trop faibles.

La décomposition des peroxydes par l'acide sulfurique est plus rapide que par l'acide chlorhydrique ; mais en milieu alcoolique, il se précipite du sulfate de potasse. Cependant, ce précipité ne gêne pas le dosage et c'est l'acide sulfurique que nous avons employé.

Pour avoir un dosage complet des peroxydes, il faut attendre une heure après le mélange des réactifs pour

titrer l'iode libéré. Suivant la teneur en peroxydes, on utilise une solution d'hyposulfite de soude N/10 ou N/100. Les équations qui règlent les réactions étant :



1 cc d'hyposulfite N/10 correspond à 0,56 cc d'oxygène. Nous exprimerons les résultats en volumes d'oxygène actif pour 100 cc. d'acétate de vinyle.

L'acide sulfurique réagit sur l'iodure de potassium en libérant de l'acide iodhydrique qui s'oxyde à l'air pour donner de l'iode. La quantité d'iode libéré est assez faible et correspond à environ 0,1 cc. d'hyposulfite N/10 après une heure de contact des réactifs. Pour les dosages portant sur des acétates de vinyle à forte concentration en peroxydes, on peut ne pas en tenir compte.

Généralement, quelques heures après le titrage de l'iode, le liquide se recolor en jaune. On ne peut pas attribuer cette libération d'iode à un dosage incomplet des peroxydes, car si l'on dose par cette méthode une quantité connue de peroxyde de benzoyle dissous dans l'alcool, le même phénomène se produit après avoir ajouté la quantité théorique correspondante d'hyposulfite de soude.

Le dosage des peroxydes en présence d'acide sulfurique donne des résultats un peu trop forts. En effet, 0,024 gr. de peroxyde de benzoyle dissous dans 50 cc. d'alcool demande 22 cc. d'hyposulfite N/100, alors que la quantité théorique est 20 cc. La solution se recolor après une heure de repos.

On ne peut donc pas avoir des résultats rigoureusement exacts pour le dosage de l'oxygène actif, mais seulement des résultats approchés par excès. Cela permet cependant

de comparer le degré d'oxydation de différents échantillons d'acétate de vinyle.

Séparation des peroxydes de l'acétate de vinyle

Les peroxydes de l'acétate de vinyle sont des corps non volatils que l'on peut isoler partiellement. En effet, si on laisse évaporer à la température ordinaire une quantité suffisante d'acétate de vinyle commercial, par exemple 100 cc., on obtient un léger résidu jaune sur les parois du récipient. Repris par l'alcool, ce résidu est capable de libérer de l'iode d'une solution d'iodure de potassium.

Les quantités de peroxydes ainsi obtenues sont très faibles, mais on a la possibilité de préparer des acétates de vinyle à concentrations relativement élevées en oxygène actif : l'acétate de vinyle ayant subi le passage d'un courant d'oxygène ozonisé pendant 2 ou 3 heures, donne un léger trouble blanc avec l'éther de pétrole. Ce précipité n'est pas dû à la présence de polymères dans l'acétate, mais il est causé par l'insolubilité dans l'éther de pétrole des peroxydes qui se sont formés au cours de l'ozonisation.

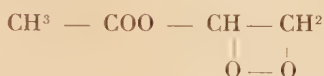
De même, l'acétate de vinyle irradié dans un tube de quartz ouvert à l'air, pendant au mois 24 heures, précipite légèrement dans l'éther de pétrole. Cet acétate acquiert une odeur alliagée que conservent les récipients qui l'ont contenu, même après évaporation du liquide.

Si l'irradiation a été très longue (3 semaines), pour une faible quantité d'acétate (30 cc.), le liquide se colore en jaune très clair.

L'ozonisation, comme l'irradiation, a produit des peroxydes qui peuvent être isolés par évaporation de l'acétate de vinyle. Il reste alors une huile épaisse, jaune clair, soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther de

pétrole. Elle décolore une solution de permanganate de potassium et se décompose au contact du fer avec dégagement gazeux et formation d'oxyde de fer. Cette huile présente donc tous les caractères des peroxydes ; mais on en obtient des quantités trop faibles pour pouvoir l'étudier complètement.

Comme nous l'avons déjà dit plus haut, les peroxydes de l'acétate de vinyle sont produits par la saturation de la double liaison par une molécule d'oxygène, et ils doivent répondre à la formule :



Le dosage de l'oxygène actif, pour un poids déterminé de peroxyde, devrait être en accord avec cette formule ; mais les résultats obtenus montrent qu'il se produit une décomposition très rapide dès que le peroxyde est à l'état libre.

Le tableau suivant reproduit les résultats de dosages de l'oxygène actif pour différents acétates de vinyle : acétates ozonisés, irradiés et ordinaires.

La première colonne indique le nombre de cc. d'acétate de vinyle mis à évaporer.

La deuxième colonne donne la quantité d'oxygène actif contenu dans un volume d'acétate correspondant à celui qui est soumis à l'évaporation. Cette quantité est exprimée par le nombre de cc. d'hyposulfite de soude N/10 que nécessite le titrage de l'iode.

Le poids du résidu après évaporation complète apparente de l'acétate est donné dans la troisième colonne. On ne peut pas évaporer jusqu'à poids constant, car après 48 heures d'évaporation de l'acétate de vinyle, le poids du résidu d'huile jaune varie encore.

La teneur en oxygène actif du résidu est indiquée dans la quatrième colonne. Le résidu est repris par 20 cc. d'alcool, et on dose l'oxygène par l'iodure de potassium en milieu acide. Les chiffres représentent le nombre de cc. d'hyposulfite de soude N/10 employés pour décolorer l'iode libéré.

Nature de l'acétate	1	2	3	4
Acétate irradié 48 h..	30 cc.	39 cc.	0,083 g.	6 cc.
Acétate ozonisé 3 h..	30 cc.	36 cc.	0,118 g.	8 cc.
Acétate ordinaire ...	100 cc.	16 cc.	0,039 g.	6 cc.

On voit donc qu'après évaporation de l'acétate de vinyle, on ne retrouve pas dans le résidu la totalité d'oxygène actif. La décomposition des peroxydes est donc très rapide, et elle doit commencer avant l'élimination complète de l'acétate de vinyle.

CHAPITRE IV

PREPARATION D'UN ACETATE DE VINYLE SANS PEROXYDE SA CAPACITE D'ABSORPTION DE L'OXYGENE

Pour étudier la polymérisation de l'acétate de vinyle, et en particulier l'action de l'oxygène sur cette polymérisation, il nous sera utile de posséder un acétate absolument exempt de peroxyde. On l'obtiendra par distillation, dans un courant d'azote, de l'acétate de vinyle commercial. Le liquide condensé ne donne plus de coloration avec la solution d'iodure de potassium. Il y a donc eu disparition des peroxydes.

Cette élimination des peroxydes n'est pas due à une décomposition par la chaleur avec départ d'oxygène ; ils restent avec le résidu de la distillation dans le ballon. Par exemple, si on part de 100 cc. d'acétate de vinyle dont la teneur en oxygène actif est telle que le dosage de 5 cc. exige 5,2 cc. d'hyposulfite de soude N/100, on constate, après distillation de 50 cc., qu'à 5 cc. du résidu correspondent 10,4 cc. d'hyposulfite N/100. Les peroxydes ne se sont pas décomposés sous l'action de la chaleur, mais la distillation de la moitié du volume de l'acétate a doublé la concentration en oxygène actif du liquide restant dans le ballon.

Il ne paraît pas nécessaire de distiller dans l'azote pour

obtenir un acétate de vinyle privé de peroxyde. En opérant de la même façon que précédemment, et en effectuant les mêmes dosages pour une distillation en présence d'air, on a obtenu des résultats identiques. Cependant, il est préférable d'effectuer la distillation dans un courant d'azote, car l'acétate peut dissoudre de l'oxygène sans formation immédiate de peroxydes, mais plus tard, sous l'action de la chaleur, ou par irradiation, cet oxygène pourrait devenir actif.

L'acétate destiné à être polymérisé en l'absence totale d'oxygène doit être distillé dans un courant d'azote et recueilli directement dans des tubes qui sont scellés sur l'appareil à distiller.

Au cours de ces distillations, la concentration en peroxydes de l'acétate de vinyle restant dans le ballon augmente rapidement à la fin de l'opération et, sous l'action de la chaleur, le résidu polymérise.

L'évaporation de l'acétate de vinyle distillé dans l'azote ne laisse aucun résidu ; ce qui montre encore que tous les peroxydes ont été éliminés.

Absorption de l'oxygène par l'acétate de vinyle privé de peroxydes

1° Par simple contact avec l'air, à la lumière diffuse

40 cc. d'acétate de vinyle distillé dans l'azote sont contenus dans un tube de 120 cc., qui est en communication avec une éprouvette renfermant de l'air et renversée sur la cuve à mercure. L'appareil est éclairé par de la lumière diffuse. Après 15 jours, il n'y a pas eu élévation du mercure dans l'éprouvette. L'acétate de vinyle n'a donc pas absorbé l'oxygène, du moins en quantité appréciable. La réaction avec l'iodure de potassium est négative.

2° *Par agitation en présence d'air à la lumière diffuse*

Pour faciliter l'absorption de l'oxygène par l'acétate de vinyle distillé dans l'azote, on peut l'agiter en présence d'air. 100 cc. d'acétate agités dans un ballon de 500 cc., et à la lumière diffuse, ne donnent, après 15 jours, qu'une faible coloration avec l'iodure de potassium; et après un mois, les peroxydes ne sont pas en quantité assez forte pour pouvoir être dosés. Si l'agitation est faite dans l'obscurité, l'absorption de l'oxygène est encore moins rapide.

Donc, l'acétate de vinyle distillé dans l'azote n'absorbe que très difficilement l'oxygène de l'air; pour expliquer la présence de peroxydes dans l'acétate commercial, il faut admettre qu'ils sont formés au cours de sa préparation.

Mais certains facteurs catalysent considérablement l'absorption de l'oxygène par l'acétate de vinyle. C'est le cas de la lumière ultra-violette, et nous verrons plus loin que la pression joue le même rôle.

3° *Absorption de l'oxygène par l'acétate de vinyle sous l'action des rayons ultra-violets.*

L'acétate de vinyle distillé dans l'azote et soumis à une irradiation très courte (10 minutes) dans un tube de quartz ouvert à l'air, redonne une coloration jaune lorsqu'il est agité avec une solution d'iodure de potassium.

L'absorption de l'oxygène peut être due soit à une activation de l'oxygène, soit au contraire à une activation de l'acétate sous l'action des rayons ultra-violets.

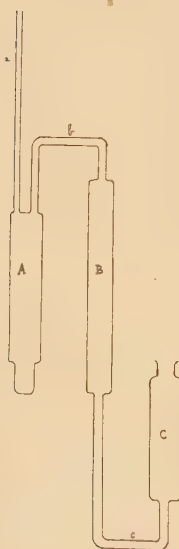
Si la première hypothèse est vraie, lorsque la partie gazeuse au-dessus de l'acétate est cachée par un papier noir, il ne devrait pas y avoir absorption d'oxygène. Or, l'expérience montre qu'elle a lieu comme à l'ordinaire.

On le vérifie en renversant sur la cuve à eau deux tubes de quartz de mêmes dimensions, contenant les mêmes quantités d'acétate de vinyle et d'air. On irradie ces deux tubes dans des conditions identiques, mais, pour l'un d'eux, la partie gazeuse est recouverte d'un papier noir. Par suite de l'absorption de l'oxygène, le niveau du liquide s'élève, et on constate qu'il varie avec la même vitesse dans les deux tubes.

L'absorption de l'oxygène par l'acétate de vinyle doit donc être attribuée plutôt à l'activation de l'acétate qu'à celle de l'oxygène.

Capacité d'absorption de l'oxygène par l'acétate de vinyle sous l'action des rayons ultra-violet

La capacité d'absorption de l'oxygène par l'acétate de vinyle distillé dans l'azote peut se mesurer à l'aide de l'appareil ci-contre.



Cet appareil, en verre Pyrex très mince, se compose de trois réservoirs A, B, C.

Le réservoir A contient 25 cc. d'acétate de vinyle privé de peroxyde. Il est rétréci vers le bas afin d'augmenter la surface d'irradiation. Ses dimensions sont 20 cm. en hauteur et 4 cm. de diamètre pour la partie large. La partie étroite a 4 cm. de haut et 2 cm. 1/2 de diamètre. Ainsi, la surface de contact entre l'acétate de vinyle et l'oxygène se trouve dans la partie la plus large.

L'acétate de vinyle est introduit par le tube a.

Le réservoir B porte une graduation

qui permet de faire des lectures de volumes. Le réservoir C est disposé de telle sorte que s'il est rempli d'eau, le niveau du liquide arrive à la partie inférieure de B. Les dimensions de B sont : hauteur, 26 cm. ; diamètre, 3 cm. ; celles de C : hauteur, 15 cm. ; diamètre, 4 cm.

Au début de l'opération, le réservoir C étant plein d'eau, on remplit l'appareil d'oxygène en faisant passer un tube d'arrivée de ce gaz dans le tube c, et en renversant légèrement l'appareil. Lorsque l'appareil est plein d'oxygène, on scelle le tube a et on note la température et la hauteur du liquide dans le réservoir B.

La capacité d'absorption de l'oxygène par l'acétate de vinyle dépassant le volume du réservoir B, lorsque celui-ci est plein d'eau, on brise le tube a et on recharge l'appareil en oxygène.

Après chaque interruption de l'exposition aux rayons ultra-violets, il faut un certain temps d'irradiation avant que l'acétate de vinyle recommence à absorber l'oxygène.

Pour absorber la quantité d'oxygène correspondant au volume du réservoir B, soit environ 130 cc., la première irradiation a duré 123 heures. Le même volume a été absorbé en 73 heures pendant la deuxième irradiation, et en 62 heures pour la troisième.

L'absorption de l'oxygène est donc catalysée par les peroxydes qui se forment au cours de l'irradiation.

Mais pendant le quatrième remplissage en oxygène, un peu d'eau est passée dans l'acétate de vinyle. De ce fait, l'absorption a été fortement ralentie, et le volume d'oxygène correspondant au réservoir B n'a été absorbé qu'après une dizaine de jours d'irradiation.

Après 45 jours d'irradiation, l'acétate de vinyle (25 cc.) a absorbé au total 652 cc. d'oxygène (volume mesuré à 28°), sans qu'il y ait eu polymérisation.

CHAPITRE V

POLYMERISATION DE L'ACETATE DE VINYLE SOUS L'ACTION DE LA CHALEUR (en l'absence de peroxyde de benzoyle)

Marche de la polymérisation de l'acétate de vinyle ordinaire

Nous avons suivi la marche de la polymérisation, en fonction du temps, par la méthode de précipitation des polymères dans l'éther de pétrole.

80 cc. d'acétate de vinyle commercial sont chauffés dans un ballon de 100 cc. surmonté d'un réfrigérant ascendant et placé dans un bain-marie à la température de 90°. A des intervalles de temps déterminés, on retire 5 cc. du liquide que l'on verse ensuite dans 30 cc. d'éther de pétrole afin de précipiter les polymères. Le poids (après séchage dans l'étuve à vide) des polymères formés par 5 cc. d'acétate de vinyle, soit 4,67 grs, est indiqué dans le tableau ci-dessous :

Temps de chauffage :

15 minutes	trouble très léger avec l'éther de pétrole
30 —	id.
45 —	id.
1 heure	0,12 gr.
1 heure 45	0,30 gr.
3 heures	0,47 gr.
4 —	0,59 gr.
5 —	0,87 gr.

La proportion d'acétate polymérisé après 5 heures de chauffage est donc encore très faible.

Le poids moléculaire de ces polymères a été mesuré par la méthode viscosimétrique sur des solutions à 2 % dans le benzène.

Durée du chauffage	Temps d'écou- lement	Viscosité relative	Viscosité spéci- fique	Poids molécu- laire moyen
1 heure 45	62"	3,1	2,1	34.800
3 heures	72"	3,6	2,6	43.100
4 heures	96"	4,8	3,8	63.000

Le poids moléculaire moyen des polymères ne reste pas constant. Il croît en grandeur au fur et à mesure que la polymérisation se poursuit.

Ces résultats concernent un acétate de vinyle commercial quelconque. Mais on constate qu'on ne peut pas reproduire des résultats constants en partant d'acétates provenant de livraisons différentes. Comme le seul facteur qui varie d'un acétate à l'autre est la teneur en peroxydes naturels, ce sont donc les peroxydes qui règlent la marche de la polymérisation.

Selon STAUDINGER, la polymérisation sous l'action de la chaleur se fait par l'intermédiaire des peroxydes, et la présence d'oxygène dans l'acétate serait indispensable. Cet auteur a constaté que la polymérisation par la chaleur était plus rapide dans l'oxygène que dans l'azote, et que l'acétate de vinyle complètement privé d'oxygène par distillation dans un courant d'azote ne pouvait plus se polymériser par chauffage en atmosphère d'azote.

Si la polymérisation est très étroitement liée à la

présence des peroxydes dans l'acétate de vinyle, elle doit donc être fortement influencée par les facteurs qui régissent la formation de ces peroxydes, c'est-à-dire par la nature de l'atmosphère située au-dessus de l'acétate, par la température et par la pression.

Nous avons étudié la polymérisation de l'acétate de vinyle sous l'action de la chaleur en faisant varier ces différents facteurs.

I. — Chauffage à la pression atmosphérique.

Influence de la nature de l'atmosphère

a) Acétate de vinyle ordinaire.

La teneur en oxygène actif de l'acétate de vinyle commercial utilisé pour ces expériences était de 8,96 cc. d'oxygène pour 100 cc. d'acétate.

Tous les essais ont été faits dans des conditions identiques. On a chauffé au bain-marie, à la température de 90°, 80 cc. d'acétate de vinyle placés dans un ballon de 100 cc. muni d'un réfrigérant ascendant.

Dans ces conditions, dans une atmosphère d'air, l'acétate de vinyle donne, après 1 heure 50 de chauffage, un précipité filamenteux abondant avec l'éther de pétrole. Le poids de polymères obtenus à partir de 5 cc. d'acétate est alors, après séchage sous vide, 0,41 gr.

Chauffé dans l'oxygène pur, l'acétate de vinyle produit dans le même temps (1 heure 50) à peu près la même quantité de polymères, soit 0,43 gr. pour 5 cc. de liquide.

En atmosphère d'azote, la polymérisation est un peu plus rapide. En 1 heure 50 de chauffage, il se forme, pour 5 cc. d'acétate de vinyle, 0,58 gr. de polymères.

Donc, à la pression atmosphérique, la nature de l'at-

mosphère, au-dessus de l'acétate, influe très peu sur la marche de la polymérisation.

Il est à remarquer que dans ces polymérisations, les vitesses de réaction dépendent de la quantité d'acétate mis à polymériser. La polymérisation est d'autant plus rapide qu'elle porte sur une quantité plus grande d'acétate. Ainsi, 80 ccs d'acétate de vinyle donnent un liquide visqueux après 1 heure 50 de chauffage, alors que pour avoir le même résultat avec 20 grs d'acétate, il faut chauffer pendant 4 heures.

Nous avons également comparé la polymérisation de l'acétate de vinyle ordinaire en atmosphère d'oxygène et d'oxygène ozonisé. Les essais ont porté sur 20 grs d'acétate chauffés à reflux dans un bain-marie à 90°, et nous avons mesuré la viscosité directement sur les produits obtenus après 8 heures de chauffage. Les résultats sont indiqués ci-dessous :

	<i>Viscosité absolue</i>
oxygène	0,84539
oxygène ozonisé	3,76289

La polymérisation est donc plus rapide en présence d'ozone, mais l'accélération de la vitesse de polymérisation est beaucoup plus faible que celle qui est déterminée par addition de peroxyde de benzoyle.

Les polymères ainsi obtenus ont été isolés par précipitation dans l'éther de pétrole et leur poids moléculaire mesuré à partir de la viscosité de leur solution à 2 % dans le benzène.

Atmosphère	Temps d'écoulement	Viscosité relative	Viscosité spécifique	Poids moléculaire moyen
Oxygène	91"	4,05	3,05	50.600
Oxygène ozonisé	57"	2,85	1,85	26.000

L'ozone, qui augmente la vitesse de polymérisation, a aussi pour effet de diminuer le poids moléculaire des polymères.

b) *Acétate de vinyle privé de peroxyde*

Ces essais sont aussi effectués avec 80 grs d'acétate de vinyle distillé dans l'azote, et chauffés au bain-marie à 90°.

En atmosphère d'azote, cet acétate ne polymérise pas après 9 heures de chauffage à 90°.

Chauffé en présence d'air, il n'absorbe que très lentement l'oxygène. Après 9 heures de chauffage à 90°, le dosage de l'oxygène actif exige pour 5 cc. d'acétate, 1,6 cc. d'hyposulfite de soude N/100, ce qui correspond à une teneur de 1,792 % d'oxygène actif.

A ce moment, l'acétate n'a pas encore commencé à polymériser.

Pour avoir un produit capable de se transformer, il faut lui fournir des peroxydes. L'acétate de vinyle distillé dans l'azote, qui a été ensuite soumis à un courant d'oxygène ozonisé pendant 15 minutes, donne un liquide visqueux après 9 heures de chauffage à 90° au contact de l'air.

II. — **Chauffage de l'acétate de vinyle sous pression**

Nous venons de voir que lorsqu'on chauffe de l'acétate de vinyle commercial à la pression ordinaire, la nature de l'atmosphère a peu d'influence sur la marche de la polymérisation. Il n'en est plus de même si la pression augmente.

Les essais qui vont suivre ont été effectués dans des tubes en verre résistants dont les dimensions sont 16 cm. pour la hauteur, et 2 cm. 1/2 pour le diamètre, soit une

capacité d'environ 80 cc. Ils sont munis d'une tubulure verticale pour l'introduction de l'acétate, et d'une tubulure latérale qui permet de remplacer l'air par un autre gaz.

Tous ces essais portent sur 5 cc. d'*acétate de vinyle*.

Les tubes sont scellés et introduits dans une étuve. Après chauffage, on peut voir, en brisant la tubulure latérale sous l'eau, s'il y a eu dégagement ou absorption d'oxygène pendant la polymérisation.

A. — Influence de la nature de l'atmosphère à pression constante

On obtient une pression constante en opérant à température constante. Les tubes sont chauffés dans une étuve réglée à 100°, et on arrête le chauffage au moment où le liquide commence à s'épaissir.

a) *Acétate de vinyle ordinaire*

En présence d'air, l'acétate ordinaire commence à polymériser après 1 heure 30 de chauffage, et il y a absorption de 3 à 4 cc. d'oxygène.

Dans l'azote, la polymérisation est plus rapide. L'acétate polymérise après 3/4 d'heure, et il y a dégagement d'environ 2 cc. d'oxygène.

En atmosphère d'oxygène, la polymérisation est fortement retardée. L'acétate ne devient visqueux qu'après 24 heures. A ce moment l'absorption d'oxygène est de 15 cc.

b) *Acétate de vinyle distillé dans l'azote*

Pour faire une polymérisation dans l'azote en l'absence totale d'oxygène, l'acétate de vinyle est directement condensé, lors de la distillation dans l'azote, dans le tube où doit être effectuée la polymérisation. Ce tube est scellé

alors qu'il est encore fixé au réfrigérant de l'appareil à distiller. Ainsi, tout contact avec l'air est évité. Dans ces conditions, l'acétate de vinyle chauffé à 100° devient visqueux après 48 heures. On constate, en brisant la tubulure latérale sous l'eau qu'il n'y a pas eu variation du volume gazeux pendant la polymérisation.

L'acétate de vinyle privé de peroxyde, chauffé à 100° en présence d'air, polymérise après 36 heures, et il a absorbé 5 cc. d'oxygène.

Si l'on reconstitue les peroxydes, en faisant passer un courant d'oxygène ozonisé dans l'acétate de vinyle distillé dans l'azote, la polymérisation commence en atmosphère d'air, après 2 heures de chauffage à 100°. On constate qu'après 10 heures de chauffage il y a eu dégagement de 4 cc. d'oxygène.

Les temps nécessaires pour provoquer le début de polymérisation sous pression s'établissent donc dans l'ordre suivant :

- | | |
|--|------------|
| 1° Acétate de vinyle <i>ordinaire</i> chauffé en présence d'azote | 45 minutes |
| 2° Acétate de vinyle <i>ordinaire</i> chauffé en présence d'air | 1 h. 30 |
| 3° Acétate de vinyle <i>distillé dans l'azote</i> et ozonisé chauffé en présence d'air | 2 heures |
| 4° Acétate de vinyle <i>ordinaire</i> chauffé en présence d'oxygène | 24 heures |
| 5° Acétate de vinyle <i>distillé dans l'azote</i> et chauffé en présence d'air | 36 heures |
| 6° Acétate de vinyle <i>distillé dans l'azote</i> et chauffé en présence d'azote | 48 heures |

L'acétate de vinyle peut donc polymériser en l'absence totale d'oxygène ; mais celui-ci catalyse la polymérisation lorsqu'il est à l'état de peroxydes. Sinon, l'oxygène

ralentit la polymérisation et la période d'inhibition correspond à l'absorption de ce gaz par l'acétate de vinyle. On retrouvera le même phénomène pour la polymérisation par les rayons ultra-violet.

Remarques. — 1° Dans tous les essais précédents, nous n'avons pas obtenu de polymérisations complètes avec formation de corps solides, même en prolongeant la durée du chauffage.

2° La polymérisation proprement dite ne se poursuit pas avec la même vitesse dans tous les cas. Ainsi, l'acétate de vinyle distillé dans l'azote, et soumis ensuite à l'ozonisation commence à polymériser en présence d'air après 2 heures de chauffage à 100°; mais après 10 heures, la polymérisation n'est pas plus avancée que lorsqu'on chauffe de l'acétate de vinyle ordinaire en atmosphère d'azote pendant 45 minutes.

B. — Influence de la température et de la pression

Pour augmenter la pression à l'intérieur du tube scellé, nous avons élevé la température de chauffage; de ce fait, nous n'avons donc étudié que l'action simultanée de ces deux facteurs. Nous avons opéré à différentes températures, dans les conditions suivantes :

1° Acétate de vinyle *ordinaire* chauffé en présence d'air ;

2° Acétate de vinyle *ordinaire* chauffé en présence d'oxygène ;

3° Acétate de vinyle *ordinaire* chauffé en présence d'azote.

Dans le tableau ci-dessous nous avons indiqué les temps de chauffage correspondant *au début* de la polymérisation.

Température	165°	150°	135°	120°	105°	90°	75°	70°
Azote	15 m.	20 m.	20 m.	20 m.	25 m.	25 m.	3 h.	3 h.
Air	15 m.	20 m.	20 m.	20 m.	25 m.	3 h.	10 h.	24 h.
Oxygène . . .	15 m.	20 m.	20 m.	20 m.	1 h.	4 h.	19 h.	

L'acétate de vinyle distillé *dans l'azote*, et chauffé en présence d'azote, commence à polymériser après 20 minutes de chauffage à 165°.

L'augmentation simultanée de la pression et de la température n'a pas pour effet d'accroître les écarts entre les polymérisations dans l'air ou l'oxygène et dans l'azote. A partir d'une certaine valeur de la température, l'acétate de vinyle polymérise dans le même temps dans tous les cas, et on constate qu'à 120° et aux températures supérieures, l'acétate de vinyle n'absorbe plus d'oxygène. Au contraire, en ouvrant les tubes sous l'eau, il se produit un léger dégagement de gaz.

En dessous de 120° l'acétate de vinyle commence à absorber de l'oxygène, et cela se traduit par un retard pour les polymérisations dans l'air ou dans l'oxygène. Les quantités d'oxygène absorbé sont consignées dans le tableau ci-dessous :

Température	105°	90°	75°
Air	5 cc.	8 cc.	10 cc.
Oxygène	10 cc.	22 cc.	35 cc.

Ce tableau montre qu'une diminution de température favorise l'absorption de l'oxygène et par suite augmente la durée de la polymérisation dans l'air ou dans l'oxygène.

Formation des peroxydes. — Nous avons recherché si tout l'oxygène absorbé par l'acétate se trouvait sous forme de peroxydes.

Pour les essais précédents, faits avec de l'acétate ordinaire chauffé à 90° en présence d'air et d'oxygène, le dosage de l'oxygène actif, déduction faite de celui qui préexistait dans l'acétate ordinaire, a donné 6,1 cc. et 1,05 cc. d'oxygène au lieu de 8 et 22 cc. absorbés.

Nous avons suivi une polymérisation de l'acétate de vinyle ordinaire en présence d'oxygène par la mesure du volume d'oxygène absorbé, et par le dosage des peroxydes. 5 cc. d'acétate de vinyle étaient chauffés à 80° dans des tubes scellés. A des intervalles de temps déterminés, on retire un tube, et après avoir mesuré l'absorption d'oxygène, l'acétate de vinyle, polymérisé ou non, est dissous dans l'alcool ; on dose les peroxydes dans cette solution. Le tableau ci-dessous donne les résultats de ces mesures :

Temps	Oxygène absorbé (volume mesuré)	Oxygène actif (dosé)	
1 h. 1/2	0	0,56 cc.	
2 h. 1/2	2 cc.	3,4 »	
4 h.	22 cc.	8,51 »	début de la poly-
			mérisation
6 h.	40 cc.	11,7 »	

Tout l'oxygène absorbé ne se retrouve pas à l'état de peroxydes. Mais il faut tenir compte que l'on ne peut pas saisir exactement l'instant où débute la polymérisation. A ce moment, une certaine partie de l'oxygène peut être employée à former des ponts pour réunir des chaînes de polymères, et ainsi, on ne peut plus le retrouver par dosage. Enfin, une autre partie de l'oxygène doit être simplement dissoute dans l'acétate de vinyle.

INFLUENCE DES PEROXYDES PRÉEXISTANTS

On a déjà signalé, pour la polymérisation de l'acétate de vinyle sous l'action de la chaleur, à la pression atmosphérique, que des produits provenant de livraisons différentes ne donnaient pas les mêmes résultats, et on a indiqué que cette anomalie devait être attribuée aux peroxydes contenus dans l'acétate.

On peut faire varier la teneur en peroxydes d'un acétate de vinyle en lui faisant absorber de l'oxygène par irradiation ou par ozonisation. Ayant préparé un acétate peroxydé, on pourra obtenir, à partir de celui-ci, des produits à concentration en oxygène actif variable par dilution avec de l'acétate de vinyle distillé dans l'azote.

a) Polymérisation en présence d'air

Nous sommes parti d'un acétate commercial dont on a déterminé la teneur en oxygène actif et que l'on a ensuite soumis à l'irradiation au contact de l'air pendant 24 et 48 heures. Le tableau ci-dessous indique le volume d'oxygène actif contenu dans 5 cc. de ces différents acétates.

<i>Acétates</i>	<i>Oxygène actif</i>
Acétate de vinyle ordinaire.....	0,39 cc.
Acétate de vinyle irradié 24 heures.....	1,95 cc.
Acétate de vinyle irradié 48 heures.....	3,25 cc.

A partir de l'acétate de vinyle ordinaire et de l'acétate irradié 24 ou 48 heures, par dilution avec de l'acétate de vinyle distillé dans l'azote, nous avons préparé des acétates contenant des quantités variables et connues d'oxygène actif.

Les essais de polymérisation par la chaleur, en présence d'air, ont été faits sur 5 cc. d'acétate de vinyle chauffés à 100° dans des tubes scellés.

Les résultats de ces polymérisations sont donnés dans le tableau ci-dessous. Nous avons indiqué les temps de chauffage au moment où le liquide commence à devenir visqueux. Toutes les fois qu'il a été possible, nous avons dosé l'oxygène actif après chauffage ; mais, dans certains cas, la polymérisation était trop avancée, et les produits obtenus ne se dissolvaient plus dans l'alcool.

Pour les variations du volume d'oxygène, le signe + indique qu'il y a eu dégagement et le signe —, absorption.

Teneur en oxygène actif (avant chauffage)	Durée du chauffage	Variation du volume d'O ₂	Teneur en O après chauffage
3,25 cc.	45 min.	+	0,448
1,95 »	60 »	+	
1,46 »	60 »	+	0,448
0,97 »	90 »	+	
0,49 »	120 »	—	0,73
0,39 »	180 »	—	
0,29 »	180 »	—	
0,19 »	240 »	—	
0,09 »	300 »	—	0,5

On peut conclure, d'après ces résultats, que la présence de peroxydes naturels dans l'acétate de vinyle catalyse la polymérisation.

On peut obtenir aussi des acétates de vinyle peroxydés par ozonisation. Nous avons repris les expériences précédentes avec des produits ayant subi le passage d'un courant d'oxygène ozonisé. Les polymérisations portent également sur 5 cc. de liquide chauffés en tubes scellés à 100°. Les résultats sont inscrits dans le tableau suivant.

Teneur en oxygène actif (avant chauffage)	Durée du chauffage	Variation du volume d'O ₂	Oxygène actif après chauffage
2,52 cc.	75 min.	+	0,84
12,3 cc.	30 min.	0	

Ces résultats concordent donc avec les précédents.

Dans le cas où l'acétate de vinyle est le plus peroxydé, il n'y a pas eu de variation du volume d'oxygène, mais le polymère obtenu était fortement coloré en brun.

b) *Polymérisation en présence d'azote*

Les polymérisations en atmosphère d'azote sont faites dans les mêmes conditions que précédemment, c'est-à-dire avec 5 cc. d'acétate de vinyle chauffés en tubes scellés à 100°.

Les diverses qualités d'acétate de vinyle sont obtenues par irradiation, et par dilution avec de l'acétate distillé dans l'azote.

Les résultats de ces polymérisations sont indiqués ci-après.

Teneur en oxygène actif (avant chauffage)	Durée du chauffage
1,02 cc.	35 minutes
0,39 cc.	65 minutes
0,20 cc.	2 heures

Dans tous les cas il y a eu dégagement d'oxygène.

La polymérisation en atmosphère d'azote est donc aussi catalysée par la présence de peroxydes dans l'acétate de vinyle.

REMARQUE

L'acidité de l'acétate de vinyle ne varie pas au cours des polymérisations. En effet, 1 cc. d'acétate de vinyle commercial dilué à 100 cc. par de l'eau distillée, titré en présence de méthylorange, correspond à 0,2 cc de soude N/10. Le titrage de l'acidité après chauffage donne le même résultat.

CONCLUSIONS

Contrairement à l'opinion de STAUDINGER, l'acétate de vinyle peut se polymériser sous l'action de la chaleur en l'absence totale d'oxygène. Généralement, l'oxygène à l'état libre ne favorise pas la polymérisation. Ce n'est que pour le chauffage de l'acétate de vinyle distillé dans l'azote, que la polymérisation en présence d'air est plus rapide. *Dans tous les autres cas*, l'oxygène retarde la polymérisation : très peu à la pression atmosphérique, mais plus fortement lorsque la pression augmente. Ce retard correspond à une absorption de l'oxygène par l'acétate de vinyle avec formation de peroxydes. La pression catalyse cette absorption. Dans les conditions de nos expériences, c'est-à-dire pour des essais portant sur 5 cc. d'acétate

placés dans des tubes scellés de 80 cc. de capacité, la période d'inhibition a disparu lorsque la température de chauffage atteint 120°. Cette température doit donc correspondre à la température de décomposition des peroxydes.

Au contraire, l'oxygène à l'état de peroxydes catalyse la polymérisation : les polymérisations les plus rapides étant obtenues par chauffage des acétates très peroxydés dans une atmosphère d'azote.

CHAPITRE VI

POLYMERISATION DE L'ACETATE DE VINYLE SOUS L'ACTION DE LA CHALEUR EN PRESENCE DE PEROXYDE DE BENZOYLE

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET DE LA MASSE DU CATALYSEUR

Sous l'action de la chaleur, l'acétate de vinyle se polymérise en donnant finalement une résine incolore et transparente d'acétate de polyvinyle. Nous avons vu, dans le chapitre précédent, que cette transformation était lente en l'absence de catalyseur.

Afin d'avoir des polymérisations rapides, il faut introduire dans l'acétate de vinyle, des catalyseurs qui sont tous des corps peroxydés ; le meilleur est le peroxyde de benzoyle. On peut employer également les perborates, les persulfates, l'eau oxygénée, etc...

Dans ce chapitre, nous étudierons l'influence de divers facteurs sur la polymérisation — en présence de peroxyde de benzoyle — de l'acétate de vinyle par la chaleur. Nous examinerons successivement l'influence de la température, de la durée du chauffage et de la masse du catalyseur.

I. — Influence de la température

a) *Influence de la température sur la vitesse de polymérisation*

Les essais ont été faits avec des lots de 20 grs d'acétate de vinyle contenant 1 % de peroxyde de benzoyle.

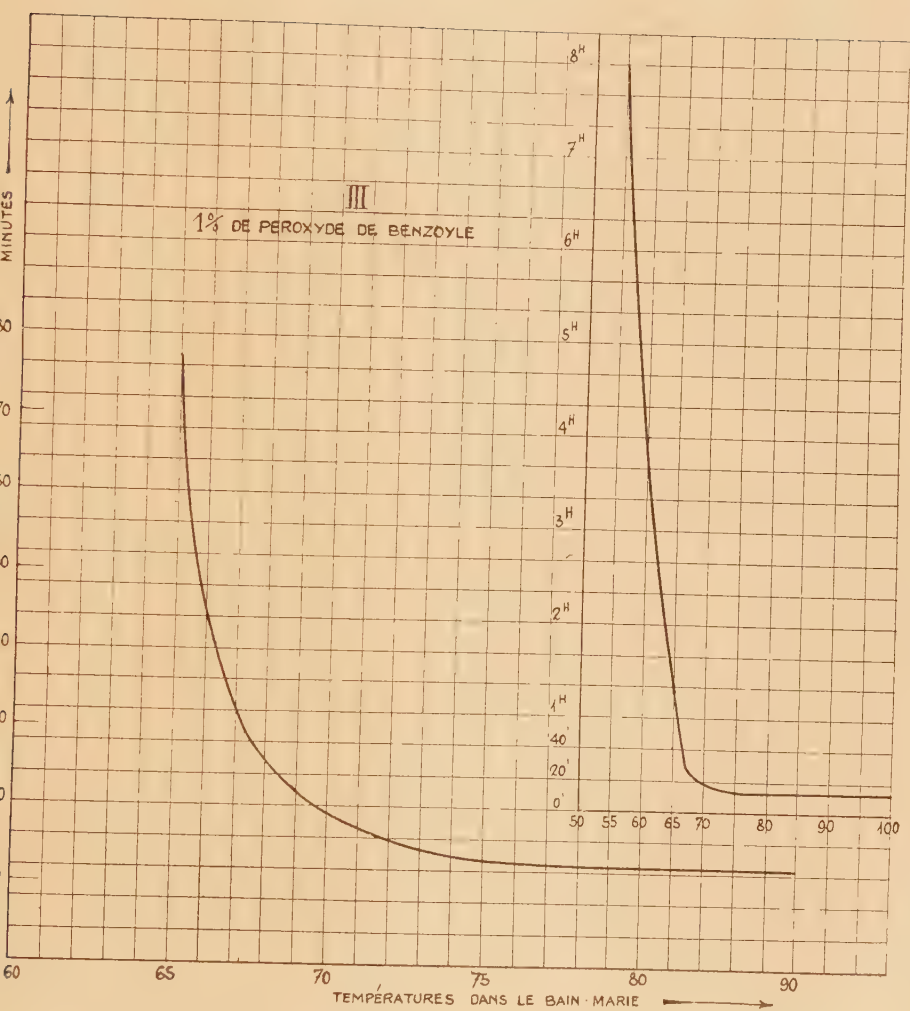
L'acétate est versé dans un ballon de 100 cc. muni d'un réfrigérant ascendant et chauffé dans un bain-marie porté à différentes températures.

Nous avons choisi, comme point de repère, pour comparer les vitesses de polymérisation, l'instant où la réaction devient tumultueuse après agitation. A ce moment, la température à l'intérieur du ballon atteint son maximum. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

<i>Température dans le bain-marie</i>	<i>Temps nécessaire</i>
55°	8 h.
60°	4 h.
63°	2 h. 35
65°	1 h. 17
67°	29 min.
70°	19 min.
73°	14 min.
75°	13 min. 30
80°	13 min.
100°	13 min.

Lorsque la température du bain-marie atteint 73°, la vitesse de polymérisation est à son maximum ; pour des températures supérieures du chauffage extérieur, la durée de la polymérisation est sensiblement constante.

La courbe III donne les variations de la vitesse de polymérisation en fonction de la température du bain de chauffage. Elle décroît très rapidement pour des températures inférieures à 67° ; un échantillon d'acétate de vinyle à 1 % de peroxyde de benzoyle, placé dans une étuve réglée à 37° ne s'est polymérisé qu'après 2 mois.



*b) Influence de la température sur le degré
de polymérisation.*

Les corps obtenus par polymérisation de l'acétate de vinyle ne sont pas homogènes ; ce sont des mélanges de polymères à degrés de condensation différents. La composition moyenne de ces mélanges doit varier avec la température à laquelle la polymérisation a été effectuée. C'est ce que montre la mesure du poids moléculaire par la méthode viscosimétrique.

Nous avons effectué des polymérisations portant sur 10 grs d'acétate de vinyle à 1 % de peroxyde de benzoyle, chauffés au bain-marie dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, aux températures de 91°, 80°, 73° et 65° qui étaient maintenues jusqu'à réaction complète.

Après polymérisation, les produits obtenus sont dissous dans 50 à 60 cc. de benzène. Cette dissolution est souvent difficile et exige plusieurs heures d'agitation. Les polymères dissous sont précipités dans un égal volume d'éther de pétrole et, après décantation du liquide, ils sont séchés dans l'étuve à vide pendant 24 heures sous une pression de 30 mm. Les polymères sont ensuite redissous dans le benzène à raison de 2 gr. pour 100 cc. de benzène ; la viscosité est mesurée avec le viscosimètre Beaume-Vigneron, ce qui permet de connaître le poids moléculaire moyen (tube de constante égale à 0,000327).

Les solutions ayant très sensiblement la même densité, nous avons exprimé les viscosités par le temps d'écoulement du liquide entre les deux repères que porte le tube viscosimétrique. La viscosité du benzène correspond à 20" à 18°.

Dans le tableau suivant , nous avons calculé le poids moléculaire à partir de la formule :

$$M = \frac{1}{K_m} \cdot \frac{\eta_s}{C} \quad (1)$$

et aussi par la formule :

$$M = K_c \cdot K_{cm} = \frac{\log \eta_r}{C} \cdot 10^4 \quad (2)$$

Pour des solutions à 2 %, $C = 0,232$.

Température	Durée de la polymérisation	Temps d'écoulement	η_r	η_s	Poids moléculaire	
					(1)	(2)
1 ^{re} série	91°	20 min.	54"	2,7	1,7	28.200 18.600
	80°	20 min.	52"	2,6	1,6	26.500 17.800
	73°	25 min.	47"	2,35	1,35	22.400 15.900
	65°	95 min.	42"	2,1	1,1	18.200 13.800
2 ^e série	91°	20 min.	55"	2,75	1,75	29.000 18.900
	80°	20 min.	52"	2,6	1,6	26.500 17.800
	73°	25 min.	45"	2,25	1,25	20.700 15.200
	65°	95 min.	42"	2,1	1,1	18.200 13.800

Ces résultats montrent que le poids moléculaire des polymères (et par suite leur degré de polymérisation) croît lorsque la température s'élève.

II. — Influence de la durée de chauffage

Nous avons cherché l'influence de la durée du chauffage sur le rendement et sur le degré de polymérisation des produits obtenus par chauffage de l'acétate de vinyle en présence de catalyseur.

Les essais ont été effectués également avec 10 grs d'acétate de vinyle à 1 % de peroxyde de benzoyle ; une première série d'essais à la température de 80° et une autre à 67° (températures du bain-marie).

Les polymères sont isolés par précipitation dans l'éther de pétrole. On obtient des corps filamenteux qui, après séchage dans l'étuve à vide, donnent des masses blanches élastiques. Les polymères sont dissous dans le benzène (solution à 2 %) et on mesure la viscosité de ces solutions.

Les rendements et les poids moléculaires sont inscrits dans le tableau suivant :

Température	Temps	Poids de poly- mères	Temps d'écou- lement	η_r	η_s	Poids moléculaire	
						(1)	(2)
		grs					
80°	5 min.	2.70	52"	2.6	1.6	26.500	17.800
	10 min.	7.20	53"	2.65	1.65	27.350	18.200
	15 min.	8.75	54"	2.7	1.7	28.200	18.500
	20 min.	9.45	52"	2.6	1.6	26.500	17.800
	30 min.	9.65	54"	2.7	1.7	28.200	18.500
	60 min.	10.00	50"	2.5	1.5	24.800	17.100
	120 min.	10.00	53"	2.65	1.65	27.350	18.200
	150 min.	10.00	53"	2.65	1.65	27.350	18.200
67°	45 min.	0.01					
	60 min.	2.15	41"	2.05	1.05	17.400	13.400
	100 min.	7.70	42"	2.1	1.1	18.200	13.800
	120 min.	8.44	44"	2.2	1.2	19.500	14.750
	240 min.	9.68	44"	2.2	1.2	19.500	14.750

Les poids moléculaires moyens sont à peu près constants quelle que soit la durée du chauffage. Le degré de polymérisation dépend de la température et non de la durée de l'opération.

On a vérifié aussi cette loi en prenant le point de ramollissement des résines d'acétate de polyvinyle. On a chauffé à 80°, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, de l'acétate de vinyle à 1 % de catalyseur. Après 40 minutes de chauffage, l'acétate de vinyle est complètement polymérisé, car il ne distille plus. Le polymère ainsi obtenu est porté à l'étuve à 105° et chauffé pendant 1, 2, 4, 8, 12, 24, 36 et 48 heures. Les résines obtenues sont transparentes, incolores et très dures après refroidissement. Cependant, elles ne peuvent pas être pulvérisées, car elles se ramollissent sous l'effet du frottement, mais on peut les réduire en petits fragments. Toutes ces résines, obtenues avec des durées de chauffage variables, sont d'aspect identique ; elles n'ont pas de point de fusion net, mais on peut prendre leur point de ramollissement. Pour cela, on les réduit en petits morceaux que l'on projette sur un bain de mercure chauffé et on note la température à laquelle ils sont assez visqueux pour être étirés lorsqu'on les soulève avec un fil métallique.

Nous avons constaté que, malgré les variations dans la durée du chauffage, le point de ramollissement reste à 140°, ce qui indique que ces résines sont constituées par les mêmes polymères.

III. — Influence de la masse du catalyseur

a) *Influence sur la vitesse de polymérisation*

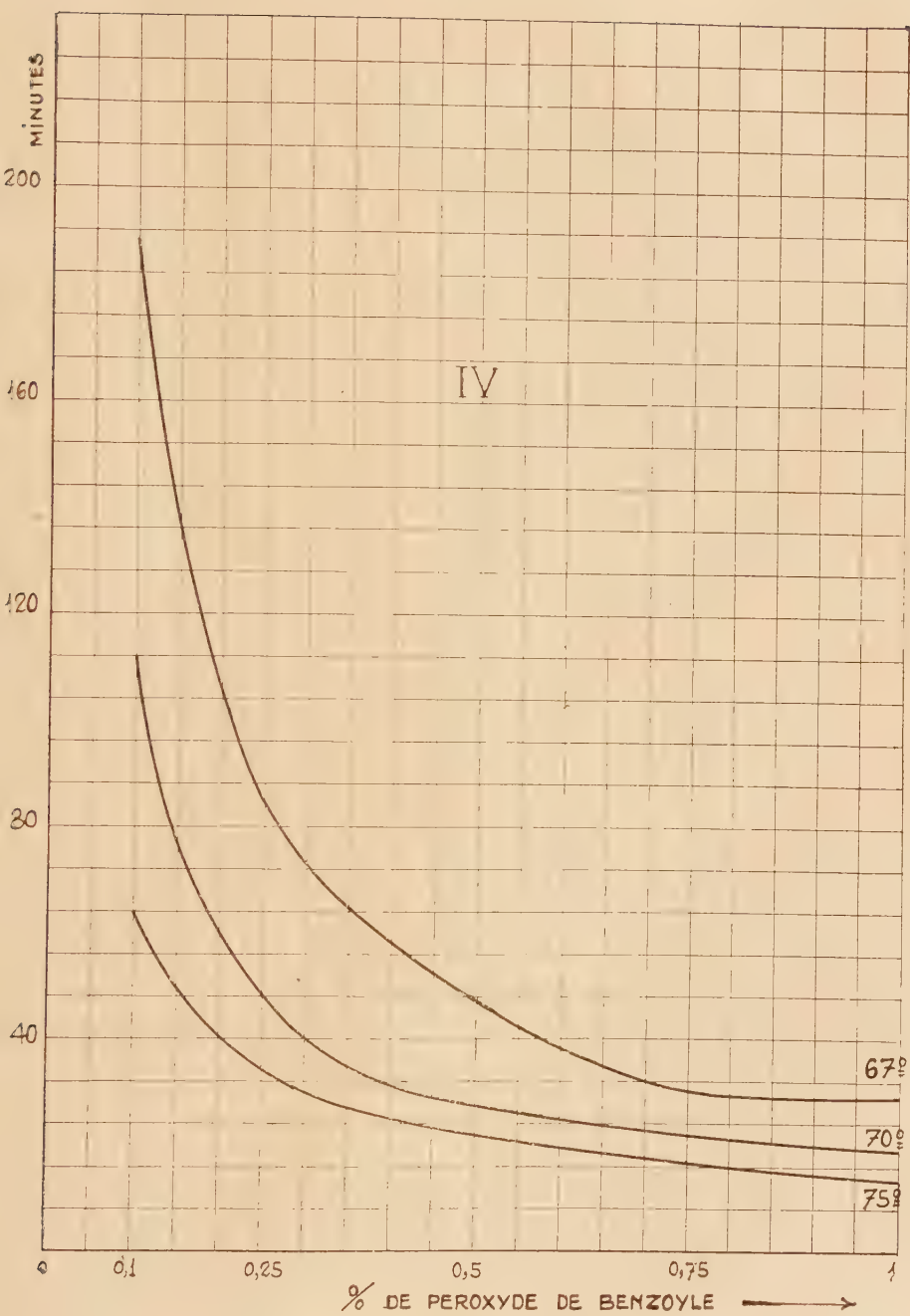
Nous avons d'abord étudié l'influence de la quantité de catalyseur à des températures différentes sur la vitesse de polymérisation de l'acétate de vinyle.

Les essais ont été faits avec 20 grs d'acétate de vinyle chauffés au bain-marie dans un ballon de 100 cc. muni d'un réfrigérant ascendant. Nous avons arrêté la poly-

mérisation au moment où la réaction devient tumultueuse dès que l'on agite le ballon. Ce caractère devient moins net lorsqu'on atteint une concentration de catalyseur inférieure à 0,25 % et que la température ne dépasse pas 70°. Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous :

Température du bain-marie	Teneur en peroxyde de benzoyle	Temps
67°	1 %	29 minutes
	0,75 %	30 —
	0,5 %	48 —
	0,25 %	84 —
	0,1 %	190 —
70°	1 %	19 minutes
	0,75 %	22 —
	0,5 %	28 —
	0,25 %	48 —
	0,1 %	112 —
75°	1 %	13 min. 30
	0,75 %	17 minutes
	0,5 %	22 —
	0,25 %	34 —
	0,1 %	64 —

Ces résultats sont reproduits dans la courbe IV qui donne la durée de la polymérisation en fonction de la teneur en catalyseur et de la température. Elle montre que la concentration en catalyseur a peu d'influence sur la vitesse de polymérisation lorsqu'elle dépasse 0,5 % et que la température est supérieure à 70°. A 67°, la vitesse de polymérisation décroît rapidement lorsque le pourcentage en peroxyde de benzoyle diminue.



b) Influence sur le degré de polymérisation

Pour étudier l'influence de la masse de catalyseur sur le degré de polymérisation, nous avons effectué des polymérisations, à la température constante de 80° pendant 3 heures et avec des concentrations en peroxyde de benzoyle de 1 - 0,75 - 0,5 - 0,25 et 0,1 %.

Les polymères sont séparés comme d'habitude par précipitation dans l'éther de pétrole et dissous dans le benzène à raison de 2 %. Le poids moléculaire est calculé d'après la viscosité de ces solutions.

Pourcentage de catalyseur		Durée du chauffage	Temps d'écoulement	η_r	η_s	Poids moléculaire	
						(1)	(2)
1 ^{re} Série	1 %	20 min.	52"	2,6	1,6	26.500	17.800
	0,75 %	20 min.	52"	2,6	1,6	26.500	17.800
	0,5 %	25 min.	62"	3,1	2,1	34.800	21.170
	0,25 %	35 min.	77"	3,85	2,85	47.200	25.200
	0,1 %	65 min.	88"	4,4	3,4	56.300	27.700
2 ^e Série	1 %	20 min.	52"	2,6	1,6	26.500	17.800
	0,75 %	20 min.	54"	2,7	1,7	28.200	18.500
	0,5 %	25 min.	69"	3,45	2,45	40.600	23.100
	0,25 %	35 min.	75"	3,75	2,75	45.500	24.700
	0,1 %	65 min.	116"	5,8	4,8	79.800	32.900

L'augmentation du pourcentage de catalyseur, qui a pour effet d'accroître la vitesse de polymérisation, diminue considérablement le poids moléculaire moyen des polymères.

CONCLUSIONS

Le peroxyde de benzoyle est un catalyseur très actif de la polymérisation de l'acétate de vinyle. Pour une même

concentration en catalyseur, la transformation en acétate de polyvinyle est d'autant plus rapide que la température est plus élevée ; la vitesse de polymérisation atteignant son maximum à 73° l'augmentation de la concentration en peroxyde de benzoyle fait croître la vitesse de polymérisation, mais se traduit, d'autre part, par une diminution du poids moléculaire des polymères. On observe ce fait toutes les fois que l'activité du catalyseur augmente. On l'a déjà signalé pour les polymérisations de l'acétate de vinyle dans l'ozone. La présence d'ozone active la polymérisation, mais diminue le poids moléculaire.

Un autre fait caractéristique de la polymérisation de l'acétate de vinyle en présence de catalyseur est la constance du poids moléculaire pendant toute la durée de la transformation. Seule, la masse d'acétate de vinyle transformée varie pendant la polymérisation.

CHAPITRE VII

POLYMERISATION DE L'ACETATE DE VINYLE EN SOLUTION SOUS L'ACTION DE LA CHALEUR (en présence de peroxyde de benzoyle)

I. — POLYMERISATION DE L'ACETATE DE VINYLE EN SOLUTION DANS LE BENZENE

Nous avons d'abord étudié la polymérisation de l'acétate de vinyle en solution à 50 % dans le benzène et avec 1 % de peroxyde de benzoyle rapporté au poids d'acétate de vinyle.

Le solvant a pour effet de modérer la réaction et de rendre la polymérisation plus régulière. On obtient ainsi des liquides de plus en plus visqueux, mais il ne se sépare pas de produits insolubles.

On peut suivre la marche de la polymérisation par la mesure de l'accroissement de la viscosité du liquide. Les essais ont été effectués sur 10 grs d'acétate de vinyle, à 1 % de peroxyde de benzoyle, dissous dans 10 grs de benzène, chauffés à reflux au bain-marie à la température de 80°. La viscosité des solutions varie en fonction du temps de la manière suivante :

Temps	Coefficient de viscosité absolue
0	0,00539
30 minutes	0,04053
1 heure	0,10589
1 h. 30	0,32376
2 heures	0,67260
2 h. 30	0,91200
3 heures	1,03740
3 h 30	1,72140

On ne peut pas pousser plus loin la mesure de la viscosité, car les solutions obtenues sont trop épaisses.

La marche de la polymérisation peut être suivie quantitativement en isolant les polymères par précipitation dans l'éther de pétrole : 5 cc. d'acétate de vinyle à 1 % de catalyseur et 5 cc. de benzène sont chauffés à reflux comme précédemment, au bain-marie à 80°. Après chauffage, le volume de la solution de polymères est amené à 50 cc. par addition de benzène et les polymères sont précipités dans 50 cc. d'éther de pétrole. Ils sont pesés après décantation et séchage dans l'étuve à vide. Les rendements sont indiqués dans le tableau suivant :

Durée du chauffage à 80°	Poids de polymères	Rendement
15 minutes	0,192	2,6 %
30 minutes	0,53	11,3 %
45 minutes	0,93	19,9 %
1 heure	1,24	26,3 %
2 heures	1,72	37 %
3 heures	2,77	59,2 %
6 heures	3,30	71,9 %

Les polymères ayant été isolés, on mesure leur poids moléculaire à partir de la viscosité de leur solution à 2 % dans le benzène.

Le tableau suivant indique le résultat de ces mesures.

Durée du chauffage à 80°	Temps d'écoule- ment	η_r	η_s	Poids moléculaire	
				(1)	(2)
15 min.	40"	2	1	16.600	13.000
30 min.	42"	2,1	1	18.200	13.800
45 min.	43"	2,15	1,15	19.000	14.200
1 heure	40"	2	1	16.600	13.000
2 heures	42"	2,1	1,1	18.200	13.800
3 heures	40"	2	1	16.600	13.000
6 heures	37"	1,95	0,95	15.800	12.400

Etant donné que chaque détermination de poids moléculaire, pour une certaine durée de chauffage, fait l'objet d'une polymérisation séparée, et que l'on ne peut pas répéter les opérations dans des conditions absolument identiques, on peut considérer que le poids moléculaire des polymères est sensiblement constant pendant toute la durée de la polymérisation et que seule la masse d'acétate transformé varie. C'est ce que l'on avait déjà constaté pour la polymérisation de l'acétate de vinyle contenant seulement du peroxyde de benzoyle sans solvant.

D'autre part, on constate aussi que le poids moléculaire est moins élevé que pour les produits obtenus par polymérisation de l'acétate de vinyle seul. La présence du solvant s'oppose à l'accroissement de la grosseur de la molécule.

II. — INFLUENCE DE LA NATURE DU SOLVANT SUR LA POLYMERISATION DE L'ACETATE DE VINYLE EN SOLUTION

Le poids moléculaire des polymères et la vitesse de polymérisation varient avec la nature du solvant employé.

Afin d'étudier cette influence, nous avons opéré comme pour le benzène, sur des solutions à 50 % d'acétate de vinyle à 1 % de peroxyde de benzoyle, chauffé à reflux au bain-marie à 80° ; les quantités portant sur 5 cc. d'acétate et 5 cc. de solvant. Pour opérer dans des conditions identiques, la durée du chauffage est la même pour tous les essais, soit 3 heures.

Après précipitation par l'éther de pétrole, les polymères sont pesés et leur poids moléculaire calculé à partir de leur solution à 2 % dans le benzène.

Solvants	Poids de poly- mères	Temps d'écou- lement	η_r	η_s	Poids moléculaire	
					(1)	(2)
Alcool éthylique ...	3 gr.	29"	1,45	0,45	7.600	6.900
Alcool méthylique .	2,51	39"	1,95	0,95	15.700	12.500
— —	2,49	39"	1,95	0,95	15.700	12.500
Alcool butylique ...	1,32	29"	1,45	0,45	7.600	6.900
— —	1,66	27"	1,35	0,35	5.800	5.600
Alcool isoamylique.	2,46	29"	1,45	0,45	7.600	6.900
— —	2,70	28" 4/5	1,44	0,44	7.300	6.800
Acétone	3,03	32" 2/5	1,62	0,62	10.200	9.020
—	3,33	32"	1,60	0,60	9.940	8.790
Chloroforme	4,1	23" 1/5	1,16	0,16	2.650	2.700
—	2,07	23" 1/5	1,16	0,16	2.650	2.700
Ether de pétrole ...	0,43	26"	1,3	0,3	4.500	4.800
Acétate de butyle..	2,78	36"	1,7	0,8	13.200	11.000
— —	3,25	35"	1,75	0,75	12.400	10.400
Benzène	2,77	40"	2	1	16.600	13.000

Le rendement est calculé, sachant que la quantité théorique de polymères correspondant à 5 cc. est 4 gr. 67.

Les résultats sont inscrits dans le tableau ci-contre.

L'aspect physique des produits obtenus varie avec la nature du solvant. Avec les alcools éthylique, butylique et amylique, ainsi qu'avec l'acétone, on a des corps faciles à pulvériser ; alors qu'en présence d'alcool méthylique, les polymères formés sont plus difficilement pulvérisables. Dans le chloroforme, on obtient un produit dur et transparent. Dans la polymérisation en présence d'éther de pétrole, les polymères étant insolubles se déposent au fur et à mesure de leur formation.

Les résultats du tableau précédent montrent que le rendement n'est pas constant, en général, pour deux essais faits avec le même solvant. Par contre, le poids moléculaire varie très peu d'un essai à l'autre. Mais on ne peut pas établir une relation entre la nature du solvant et le degré de polymérisation. Le poids moléculaire ne dépend pas du point d'ébullition du solvant, car avec des corps bouillant sensiblement à la même température, comme l'alcool méthylique et le chloroforme, d'une part, l'acétone et l'éther de pétrole, d'autre part, on obtient des polymères de degrés de polymérisation très différents.

STAUDINGER et SCHWALBACH pensaient qu'il existait une relation entre la vitesse de polymérisation dans le solvant et le poids moléculaire ; le degré de polymérisation serait d'autant moins élevé que la polymérisation est plus rapide. Mais les expériences précédentes montrent que cette règle n'a pas un caractère absolu.

III. — POLYMERISATION DE L'ACETATE DE VINYLE EN SOLUTION DANS L'ALCOOL PLUS OU MOINS HYDRATE

Certains brevets préconisent l'addition d'eau dans l'acétate de vinyle au cours de sa polymérisation, afin d'obtenir des polymères plus durs et d'améliorer les rendements (1).

Nous avons étudié l'influence de l'eau introduite dans la polymérisation de l'acétate de vinyle en solution dans l'alcool. Les rendements et les poids moléculaires sont inscrits dans le tableau suivant (5 cc. acétate à 1 % peroxyde de benzoyle, 5 cc. d'alcool, chauffage 3 heures à 80°) :

Solvants	Poids de poly- mères	Rende- ment %	Temps d'écoule- ment	η_r	η_s	Poids moléculaire	
						(1)	(2)
Alcool absolu....	3 gr.	64	29"	1,45	0,45	7.600	6.900
Alcool à 95 %...	3,07	66	29" 2/5	1,475	0,475	7.870	7.210
Alcool à 90 %...	3,22	69	29"	1,45	0,45	7.600	6.900
Alcool à 85 %...	3,38	72,3	29"	1,45	0,45	7.600	6.900
Alcool à 80 %...	3,07	66	32"	1,6	0,6	9.940	8.780
Alcool à 60 %...	3,64	78	32" 4/5	1,64	0,64	10.600	9.200
Alcool à 50 %...	4,7	100	34" 3/5	1,73	0,73	12.600	10.200

Ces résultats montrent que le poids moléculaire et le rendement restent sensiblement constants pour de l'alcool contenant moins de 15 % d'eau, et qu'ils croissent ensuite assez rapidement.

Tous ces polymères sont facilement pulvérisables.

Nous avons alors examiné si, par simple addition d'eau

(1) B. Am. 1.586.803 et B. Fr. 750.348.

dans l'acétate de vinyle, on obtenait des résultats analogues. Dans ce but, on chauffe au bain-marie à 80° et à reflux, 5 cc. d'acétate de vinyle à 1 % de peroxyde de benzoyle en présence de quantités variables d'eau. La durée du chauffage est aussi de 3 heures et les polymères sont isolés par la méthode habituelle. Leur poids moléculaire est calculé comme d'habitude, à partir de leur solution à 2 % dans le benzène.

Eau ajoutée	Poids de polymères	Temps d'écoulement	η_i	η_s	Poids moléculaire	
					(1)	(2)
0,5 cc.	4,75 gr.	52"	2,6	1,6	26.500	17.800
1 cc.	4,03 gr.	53" 2/5	2,67	1,67	27.680	18.300
2 cc.	3,44 gr.	53" 2/5	2,67	1,67	27.680	18.300
3 cc.	3,86 gr.	53"	2,65	1,65	27.300	18.200
4 cc.	3,70 gr.	54" 1/5	2,72	1,72	28.500	18.700
5 cc.	3,90 gr.	60"	3	2	34.800	20.500

L'introduction de quantités croissantes d'eau dans l'acétate de vinyle n'améliore pas le rendement en polymères, mais au contraire l'abaisse. Le degré de polymérisation varie très peu lorsque la proportion d'eau est inférieure à 80 % de la quantité d'acétate.

IV. — POLYMERISATION DE L'ACETATE DE VINYLE CATALYSEE PAR LE PERBORATE DE SOUDE

Les solutions d'eau oxygénée, de perborates, de percarbonates, de peroxydes de baryum ou de calcium catalysent la polymérisation de l'acétate de vinyle ; leur activité est accrue par addition de substances alcalines telles que la soude caustique, les phosphates ou les borates

alcalins, les oxydes magnésium ou de zinc, l'ammoniaque ou l'hexaméthylène tétramine (1).

Nous avons examiné ce qui se produit dans le cas où l'on opère avec une solution de perborate de soude d'alcalinité variable. Les conditions de l'opération sont les suivantes : 5 cc. d'acétate de vinyle sont chauffés à reflux à 80° en présence de 5 cc. d'une solution de perborate de soude à 1 %. On fait varier l'alcalinité de cette solution en lui ajoutant des quantités variables de soude normale. Après 3 heures de chauffage, les polymères sont isolés par la méthode habituelle de précipitation dans l'éther de pétrole. Le poids moléculaire est aussi mesuré sur des solutions à 2 % dans le benzène.

Volumés de soude N ajoutés	Poids de polymères	Temps d'écoule- ment	η	η_s	Poids moléculaire	
					(1)	(2)
0	4,23 gr.	105"	5,25	4,25	67.100	31.040
0,1 cc.	4,21 gr.	80"	4	3	39.700	25.900
0,2 cc.	4,41 gr.	112"	5,6	4,6	76.200	32.200
0,3 cc.	4,45 gr.	87"	4,35	3,35	55.500	27.500
0,5 cc.	3,96 gr.	86"	4,3	3,3	54.700	27.300
1 cc.	3,53 gr.	79"	3,95	2,95	48.900	25.700

D'après ces résultats, les meilleurs rendements et les degrés de polymérisation les plus élevés sont obtenus entre 0,2 et 0,3 cc. de soude normale pour 5 cc. de solution de perborate à 1 %. Pour des quantités de soude plus fortes, le rendement et le poids moléculaire diminuent.

(1) Ellis. Synthetic Resins, p. 1023.

CONCLUSIONS

La polymérisation de l'acétate de vinyle en solution permet d'avoir des réactions moins tumultueuses, faciles à conduire. L'introduction du solvant dans l'acétate diminue notablement le poids moléculaire des polymères. Le degré de polymérisation et le rendement varient avec la nature du solvant. Nous avons obtenu les meilleurs rendements en employant comme solvant l'alcool à 50 % d'eau ; l'acétate de vinyle et l'alcool étant ajoutés à volumes égaux.

Nous avons retrouvé le fait déjà signalé à propos de la polymérisation de l'acétate de vinyle avec catalyseur, à savoir que le poids moléculaire des polymères reste constant pendant la polymérisation.

Les polymères obtenus en présence de perborate de soude ont un degré de polymérisation plus élevé que lorsqu'on utilise le peroxyde de benzoyle comme catalyseur.



CHAPITRE VIII

POLYMERISATION DE L'ACETATE DE VINYLE SOUS L'ACTION DES RAYONS ULTRA-VIOLETS

I. — POLYMERISATION EN PRESENCE D'AIR

L'acétate de vinyle polymérise sous l'action des rayons ultra-violetes en donnant des résines semblables à celles obtenues par action de la chaleur et les catalyseurs de polymérisation sont aussi des corps peroxydés ; en particulier, le peroxyde de benzoyle. Mais la polymérisation par irradiation se distingue de la polymérisation par la chaleur, *à la pression atmosphérique*, par le fait que la présence d'une couche d'air au-dessus de l'acétate de vinyle ralentit fortement la transformation en acétate de polyvinyle. Ceci se produit aussi bien quand on opère avec catalyseur que sans catalyseur.

a) Influence du temps d'irradiation en présence d'une très petite quantité d'air

Afin d'étudier la polymérisation en fonction du temps, nous avons placé l'acétate de vinyle dans une série de petits tubes de quartz identiques, d'une contenance de 15 cc. environ. Ces tubes sont bouchés par des bouchons

enduits de paraffine, la quantité d'air restant ne dépassant pas 2 cc.

L'irradiation est faite avec une lampe à vapeur de mercure, les tubes étant disposés sur une plate-forme tournant d'un mouvement uniforme, de manière à égaliser la quantité de lumière reçue par chacun d'eux. On suit la marche de la polymérisation en retirant à des temps déterminés un tube, et en mesurant la viscosité du liquide qu'il contient. Chaque tube ne servant qu'à une seule détermination.

Pour une polymérisation avec de l'acétate de vinyle contenant 1 % de peroxyde de benzoyle, la viscosité des produits obtenus en solution à 10 % dans le benzène, mesurée avec le viscosimètre Beaume-Vigneron de constante $K = 0,000327$, varie de la façon suivante :

<i>temps d'irradiation</i>	<i>durée d'écoulement</i>
0	20" 3/5
15 min.	20" 3/5
30 min.	20" 3/5
50 min.	27"
60 min.	43"
65 min.	85"
75 min.	105"

Ainsi, pendant les trente premières minutes d'irradiation, l'acétate de vinyle ne subit pas de transformation, tout au moins en ce qui concerne ses propriétés physiques. Le début de la polymérisation est marqué par une augmentation de la viscosité. En même temps, l'acétate s'échauffe, et, après 35 minutes d'exposition aux rayons ultra-violet, la température atteint le point d'ébullition de l'acétate de vinyle.

Cette élévation de température permet également de suivre la marche de la polymérisation.

La polymérisation sans catalyseur est beaucoup plus lente. Avec des essais portant sur les mêmes quantités que précédemment, elle ne commence qu'après 3 heures d'irradiation, et le dégagement de chaleur est moins intense qu'en présence de peroxyde de benzoyle.

b) Influence des proportions d'air

L'action de l'air s'exerce sur la période pendant laquelle l'acétate ne paraît pas subir de transformation. La durée de cette période et, par suite, le retard apporté dans la polymérisation est d'autant plus grand que la quantité d'air est plus importante. Si on expose à l'action des rayons ultra-violetts deux tubes de quartz contenant de l'acétate de vinyle avec ou sans catalyseur, l'un des tubes étant fermé et l'autre ouvert, on constate que seul le contenu du tube bouché se transforme.

De même, si l'on expose aux rayons ultra-violetts cinq tubes identiques, le premier étant plein d'acétate à 1 % de peroxyde de benzoyle, le deuxième étant rempli aux $\frac{4}{5}$, le troisième aux $\frac{3}{5}$, le quatrième aux $\frac{2}{5}$ et le cinquième au $\frac{1}{5}$, ces tubes étant bouchés et paraffinés, les polymérisations débutent dans l'ordre suivant :

- pour les tubes 1 et 2, la polymérisation commence après 30 min. ;
- pour le tube 3, la polymérisation commence après 40 min. ;
- pour le tube 4, la polymérisation commence après 55 min. ;
- pour le tube 5, la polymérisation commence après 90 min.

L'effet ralentisseur ne peut être attribué qu'à l'oxygène, car les polymérisations faites en présence d'azote sont plus rapides qu'en atmosphère d'air et elles ne sont pas influencées par la quantité d'azote.

c) Absorption de l'oxygène

En observant attentivement l'influence de l'air, nous avons remarqué que, pendant la période qui précède la polymérisation proprement dite, il se produit une absorption de l'oxygène par l'acétate de vinyle.

On le vérifie en opérant de la façon suivante : on renverse sur la cuve à eau un tube de quartz contenant de l'acétate de vinyle avec ou sans catalyseur, et on fait passer à la partie supérieure du tube un volume d'air déterminé. Le tout est soumis à l'action des rayons ultraviolets. On constate alors qu'après un certain temps d'irradiation, l'acétate de vinyle s'élève dans le tube de quartz de $1/5$ environ du volume occupé primitivement par l'air, ce qui démontre que l'oxygène de l'air a été absorbé.

Si, au lieu d'utiliser de l'air, on opère en atmosphère d'oxygène pur, on constate que l'absorption est totale.

L'absorption d'oxygène n'est pas immédiate ; il faut que l'acétate de vinyle ait d'abord subi une irradiation de durée variable suivant les conditions. Lorsqu'elle a été déclenchée, elle se continue très régulièrement.

Pendant toute la durée de l'absorption, l'acétate de vinyle ne s'échauffe pas, et il ne se forme pas de polymères ; autrement dit, l'absorption de l'oxygène se produit pendant la période d'inhibition. Dès qu'elle cesse, la température s'élève et le liquide devient visqueux.

Par irradiation de l'acétate de vinyle en présence d'air,

on augmente sa concentration en oxygène actif. L'oxygène absorbé est donc transformé en peroxydes. La période d'inhibition doit être attribuée à la formation de ces peroxydes.

Si le volume d'oxygène mis en présence de l'acétate de vinyle demeure constant, quelle que soit la durée de l'irradiation, il n'y aura pas polymérisation. Ainsi, on a exposé aux rayons ultra-violet 50 cc. d'acétate de vinyle commercial, sans catalyseur, placés dans un tube de quartz surmonté d'un réfrigérant ascendant, afin d'éviter de trop grosses pertes par évaporation. Après un mois d'irradiation sans interruption, l'acétate de vinyle n'a pas polymérisé.

Par suite de l'évaporation, le volume du liquide s'est trouvé réduit à 30 cc. L'acétate irradié est alors légèrement coloré en jaune, et il donne un trouble blanc avec l'éther de pétrole, ce qui indique la présence de peroxydes en assez forte quantité. Le dosage de l'oxygène actif donne alors 4 cc. 94 d'oxygène pour 1 cc. d'acétate, alors qu'on était parti d'un acétate de vinyle commercial à 8,96 cc. % d'oxygène.

L'acidité a augmenté au cours de l'irradiation. En effet, l'acidité de 1 cc. d'acétate irradié, titrée par la soude N/10, en présence de méthylorange, correspond à 6,5 cc. de soude, alors que l'acidité de 1 cc. d'acétate de vinyle commercial correspond seulement à 0,2 cc. de soude N/10.

L'augmentation doit provenir, non pas d'une oxydation de l'acétate de vinyle, mais d'une saponification des acétates peroxydés par l'eau ajoutée pour faire les titrages.

On peut donc dire que la période d'inhibition correspond bien à la formation d'acétates peroxydés. La pré-

sence de peroxyde de benzoyle dissous dans l'acétate de vinyle accélère fortement l'absorption de l'oxygène.

d) Influence de la quantité d'oxygène pour un même taux d'acétate (expériences avec l'oxygène pur)

Afin d'étudier l'influence de la quantité d'oxygène sur la polymérisation de l'acétate de vinyle, nous avons opéré avec une même quantité d'acétate (25 gr. à 1 % de catalyseur), placée dans un tube de quartz de 120 cc. renversé sur la cuve à eau, et mise en présence de volumes d'oxygène croissants d'une opération à l'autre.

Nous avons d'abord opéré avec de l'acétate de vinyle à 1 % de peroxyde de benzoyle.

Pendant une première période on a, comme d'habitude, absorption d'oxygène ; mais dans la deuxième période, constituant la polymérisation proprement dite, on constate qu'il se dégage un gaz. Nous montrerons plus loin que ce gaz est l'oxygène.

Dans le tableau qui suit, nous avons indiqué, d'une part le volume d'oxygène qui a été absorbé pendant la période d'inhibition et d'autre part, le volume d'oxygène qui a été libéré pendant la polymérisation.

Volume d'oxygène	Durée de l'absorption	Volume d'O ₂ absorbé	Durée de la polymérisation	Volume d'O ₂ restitué
5 cc.	75 min.	4,7 cc.	30 min.	0,7 cc.
7,5 cc.	90 min.	7,2 cc.	30 min.	2 cc.
10 cc.	90 min.	9,7 cc.	30 min.	0,7 cc.
12,5 cc.	110 min.	12,3 cc.	30 min.	1,8 cc.
15 cc.	120 min.	14,5 cc.	30 min.	2,5 cc.
20 cc.	165 min.	19,7 cc.	30 min.	2,7 cc.
25 cc.	195 min.	23 cc.	30 min.	1,5 cc.
30 cc.	195 min.	28 cc.	30 min.	1,5 cc.
35 cc.	210 min.	33,5 cc.	30 min.	1,5 cc.
40 cc.	210 min.	38 cc.	30 min.	0,5 cc.

Il résulte de ce tableau, que dans les expériences précédentes, la durée de la période d'absorption est d'autant plus longue que le volume d'oxygène à absorber est plus grand ; la période de polymérisation, au contraire, a une durée constante.

Dans tous les cas, l'absorption d'oxygène est à peu près totale. Par contre, le volume dégagé pendant la polymérisation est variable d'un essai à l'autre ; il est indépendant du volume d'oxygène absorbé par l'acétate de vinyle.

Sans catalyseur, l'absorption est beaucoup plus lente. Par exemple, pour faire absorber 5 cc. d'oxygène par 25 cc. d'acétate de vinyle, une irradiation de 5 heures est nécessaire. La polymérisation est aussi beaucoup moins rapide ; elle demande environ 4 heures pour 25 cc. d'acétate et donne lieu également à un dégagement d'oxygène.

e) Influence de la masse d'acétate de vinyle pour un même taux d'oxygène

L'absorption d'oxygène ayant lieu par sa surface de contact avec l'acétate de vinyle, la vitesse d'absorption est évidemment fonction de la grandeur de cette surface. Nous avons voulu examiner si la vitesse d'absorption était également fonction de la masse d'acétate de vinyle soumise à la polymérisation. Nous avons effectué pour cela les essais suivants :

La polymérisation a lieu, comme dans les expériences précédentes sur la cuve à eau, et dans des tubes de quartz de 120 cc. ayant tous le même diamètre. Le volume d'oxygène restant constant, on fait varier la masse d'acétate de vinyle.

Ces essais ont été faits avec de l'acétate à 1 % de peroxyde de benzoyle, et en présence de 30 cc. d'oxygène pur. Ils ont donné les résultats inscrits ci-dessous.

Quantité d'acétate	Durée de l'absorption	Volume absorbé (après polymérisation)
10 grs	8 heures	25 cc.
15 grs	6 heures	25 cc.
20 grs	5 h. 30	25 cc.
25 grs	3 h. 15	28 cc. 5
30 grs	2 h. 45	24 cc.
35 grs	2 h. 15	25 cc.
40 grs	2 heures	27 cc.

Dans les expériences précédentes, la durée de la polymérisation a été à peu près constante pour tous les essais. Elle varie entre 30 et 35 minutes, sauf pour les deux premiers pour lesquels elle est très lente.

La vitesse d'absorption de l'oxygène n'est donc pas uniquement fonction de la surface de contact; elle est également fonction de la masse d'acétate de vinyle.



f) Polymérisation en présence d'air. **Mesure de l'absorption de l'oxygène de l'air**

Les essais qui suivent ont été effectués en vue d'étudier quantitativement l'absorption de l'oxygène au cours de la polymérisation en atmosphère d'air.

L'appareil utilisé pour suivre les variations de volume est analogue à celui qu'employaient MOUREU et DUFRAISSE pour étu-

dier l'absorption de l'oxygène par l'acroléine. Il se compose d'une ampoule en verre Pyrex mince, soudée à la branche recourbée d'un tube barométrique de 4 mm. de diamètre intérieur. Les dimensions de l'ampoule sont 16 mm. pour le diamètre et 10 cm. pour la hauteur. L'ampoule contient 10 cc. d'acétate de vinyle.

Le tube barométrique est rempli avec de l'eau, de telle sorte que l'acétate est complètement isolé de l'air extérieur.

L'acétate de vinyle se contractant pendant la polymérisation, on est obligé de tenir compte de cette diminution de volume pour connaître exactement la quantité d'oxygène absorbé. A cet effet, on dispose derrière l'ampoule un papier millimétré sur lequel on lit les contractions.

Avant de commencer l'irradiation, on note le niveau de l'eau dans le tube barométrique, et pour faire les lectures au cours de la polymérisation, on ramène l'appareil à la température initiale.

Dans les tableaux suivants, on a noté les temps d'exposition aux rayons ultra-violets, mais, pour éviter la formation de bulles dans la masse de l'acétate de vinyle polymérisé, on a conduit l'irradiation aussi lentement que possible, mais de manière variable d'une expérience à l'autre.

Nous donnons ci-dessous les résultats concernant plusieurs polymérisations portant sur 10 cc. d'acétate de vinyle à 1 % de peroxyde de benzoyle (surface de contact et masse d'acétate très limitées).

Le volume d'air dans l'appareil varie, suivant les opérations, entre 27 et 30 cc.

Le premier temps indiqué pour chaque opération cor-

Temps	Contraction de l'acétate (en cc.)	Volume d'oxygène absorbé (en cc.)	Volume d'O ² dégagé pendant la poly- mérisation
1° 3 h. 20 (inhibition) . 4 h. 40 (polymérisa- tion)	1,41	2,7 1,89	0,81
2° 2 h. 10 (inhibition) . 3 h. 20 (polymérisa- tion)	1,20	1,41 0,47	0,94
3° 4 h. (inhibition) . 6 h. (polymérisa- tion)	1,91	2,6 1,44	1,16
4° 3 h. 30 (inhibition) . 9 h. 30 (polymérisa- tion)	1,51	2,60 2,35	0,35

respond à la période d'inhibition ; le deuxième à la période de polymérisation.

On constate que les résultats ne sont pas constants d'une opération à l'autre. Il y a cependant toujours absorption d'oxygène et elle est maxima au moment où commence la polymérisation.

Les volumes d'oxygène absorbé ne correspondent pas à la totalité de ce gaz contenu dans l'appareil et ils sont très nettement inférieurs à la capacité d'absorption de l'acétate de vinyle. On doit attribuer ceci, d'une part à la surface de contact très réduite entre l'air et le liquide, et, d'autre part, à la diminution de la pression partielle de l'oxygène. L'absorption de l'oxygène doit être fonction de la pression ; lorsque celle-ci descend au-dessous d'une certaine limite, l'oxygène n'est plus absorbé.

On constate aussi que le dégagement de chaleur et le

dégagement d'oxygène se produisent en même temps. Ce départ d'oxygène peut s'expliquer par une décomposition des peroxydes sous l'action de la chaleur.

g) Influence de la proportion de catalyseur

Nous avons opéré comme précédemment avec 10 cc. d'acétate de vinyle, contenant des quantités croissantes de peroxyde de benzoyle, soit 0,1 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,75 ; 1 et 2 %.

% de catalyseur	Temps	Contraction en cc.	Volume d'oxygène absorbé	
0,1 %	4 h.		0,903	
	5 h.		1,61	
	6 h.	0,1	2,92	début de la polymérisation
	7 h.	0,7	3,35	dégagement
	13 h.	1,7	2,85	d'O ² = 0,5 cc.
	17 h.	2	3,2	réabsorption
0,25 %	2 h.		0,85	
	3 h.		0,99	début de la polymérisation
	4 h.	0,5	2,31	dégagement
	6 h.	2,1	1,56	d'O ² = 1, 11 cc.
	13 h.	2,7	1,2	
0,5 %	2 h.		1,4	
	3 h. 30	0,1	1,7	dégagement
	6 h. 15	1,5	1,1	d'O ² = 0,6 cc.
	9 h. 30	2,5	1,76	réabsorption

% de catalyseur	Temps	Contraction en cc.	Volume d'oxygène absorbé	
0,75 %	2 h. 40	0,1	1,2	dégagement d'O ² = 0,75 cc. réabsorption
	4 h.	0,2	1,78	
	6 h.	2	1,39	
	10 h.	2,6	0,93	
	14 h.	2,6	1,49	
1 %	3 h. 30		2,35	dégagement d'O ² = 0,57 cc. réabsorption
	4 h. 30	0,7	2,60	
	8 h. 30	1,51	2,22	
	9 h. 30	2,21	2,03	
	13 h. 30	2,6	2,2	
2 %	1 h. 30	0,1	1,03	dégagement d'O ² = 2,18 cc. réabsorption
	2 h.	0,6	1,38	
	3 h.	2,1	0,1	
	5 h.	2,8	— 0,3	
	8 h.	2,9	0,65	

D'après ces résultats, la proportion de catalyseur contenu dans l'acétate de vinyle ne semble pas avoir d'influence sur la quantité d'oxygène absorbée ou dégagée pendant la polymérisation. Dans l'essai à 2 %, le volume d'oxygène restitué est beaucoup plus fort que dans les autres cas, mais la polymérisation a été plus rapide, et par suite, le dégagement de chaleur plus brusque, d'où une décomposition plus poussée des peroxydes.

Remarque. — Si l'on continue l'irradiation, on constate, après le dégagement d'oxygène, une réabsorption de ce gaz. C'est qu'à ce moment tout l'acétate n'a pas été transformé. Il reste de l'acétate de vinyle monomère qui continue à absorber l'oxygène.

Polymérisation sans catalyseur. — Ces essais ont eu lieu dans les mêmes conditions que les précédents avec 10 cc. d'acétate de vinyle ordinaire.

La polymérisation sans catalyseur donne lieu aux mêmes phénomènes. Il y a également absorption et dégagement d'oxygène, mais les réactions sont plus lentes.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-après :

Temps		Contraction de l'acétate en cc.	Volume d'O ² absorbé	
1 ^{er} essai	10 h.		1,4	
	19 h.		2,37	
	28 h.		3,10	début de la polymérisation
	31 h.		3,95	dégagement
	40 h.	1,7	3,86	d'O ² = 0,09 cc.
	48 h.	2,0	4,5	réabsorption
2 ^e essai	12 h. 30		0	
	19 h. 30		0,9	
	26 h. 30		1,32	
	37 h. 30		1,89	début de la polymérisation
	45 h. 30	0,3	3,08	
	53 h. 30	0,6	3,21	dégagement
	56 h. 30	1,9	2,2	d'O ² = 1,1 cc.
	63 h.	2,4	3,5	réabsorption

h) Influence des acétates peroxydés sur la polymérisation en présence d'air

On a montré, pour la polymérisation de l'acétate de vinyle sans catalyseur, sous l'action de la chaleur, que la vitesse de polymérisation était fonction de la teneur en acétates peroxydés.

Nous avons examiné s'il en était de même pour la polymérisation par les rayons ultra-violet.

Nous avons exposé aux rayons ultra-violet 20 cc. d'acétate ordinaire et 20 cc. d'acétate irradié pendant 25 heu-

res à l'air libre, donc riche en peroxydes. Ces polymérisations ont été effectuées dans des tubes scellés de 80 cc. en présence d'air.

L'acétate de vinyle contenant le plus de peroxydes a polymérisé le premier après 36 heures d'irradiation et il y a eu absorption de 10 cc. d'oxygène. L'acétate ordinaire a commencé à polymériser qu'après 39 heures, et l'absorption d'oxygène n'a été que de 6,5 cc.

Comme pour la polymérisation par la chaleur, les acétates peroxydés favorisent la polymérisation sous l'action des rayons ultra-violets.

II. — POLYMERISATION EN L'ABSENCE D'AIR

Les expériences précédentes ont montré que la polymérisation de l'acétate de vinyle par les rayons ultra-violets, en présence d'air, était retardée à cause de l'absorption de l'oxygène par l'acétate, et que les acétates peroxydés accélèrent à la fois l'absorption de l'oxygène et la polymérisation proprement dite.

Nous allons examiner ce qui se produit lorsqu'on supprime l'atmosphère d'air au-dessus de l'acétate de vinyle.

Pour expérimenter en l'absence d'air, nous avons opéré de la façon suivante : un petit tube de quartz contenant environ 12 grs d'acétate a été renversé sur une cuve qui renferme aussi de l'acétate de vinyle, et on a exposé le tout à l'action des rayons ultra-violets.

Pour une polymérisation sans catalyseur, les tubes commencent à s'échauffer après 1 h. 30 d'irradiation. La température s'élève lentement, mais reste inférieure au point d'ébullition de l'acétate de vinyle. Après 4 heures d'irradiation, on observe un dégagement de gaz très lent qui commence par le sommet du tube, puis il gagne la

masse du liquide. L'acétate devenant très visqueux et se solidifiant en partie, il est difficile d'apprécier le volume de gaz dégagé.

Ces bulles ne se condensent pas par refroidissement.

Pour nous mettre davantage à l'abri de l'air extérieur, nous avons repris l'expérience précédente en renversant le tube plein d'acétate de vinyle sur la cuve à mercure ; nous avons constaté que le dégagement de gaz se produit toujours au cours de la polymérisation.

Nous avons également opéré avec un appareil constitué par une ampoule de verre mince ayant 15 mm. de diamètre et 80 mm. de haut, fermée par un robinet surmonté d'un entonnoir. L'ampoule est remplie d'acétate de vinyle sans catalyseur, ainsi qu'une partie de l'entonnoir. En fermant le robinet, tout contact avec l'air extérieur est supprimé. Après irradiation pendant une heure, l'acétate de vinyle commence à s'échauffer et, après 4 heures, le dégagement de gaz commence à se manifester. La polymérisation est terminée après 6 heures d'irradiation.

La polymérisation en présence de catalyseur est beaucoup plus rapide. Pour un petit tube contenant 12 grs d'acétate à 1 % de peroxyde de benzoyle, l'élévation de température commence après 10 minutes d'irradiation, et le dégagement gazeux après 20 minutes. La chaleur est alors assez forte pour vaporiser l'acétate. Si, à ce moment, on arrête la polymérisation, on constate après refroidissement et condensation des vapeurs d'acétate qu'il reste bien un résidu gazeux.

Quand les tubes contenant de l'acétate de vinyle à 1 % de peroxyde de benzoyle, sont renversés sur une cuve pleine d'acétate avec catalyseur, et soumis à l'irradiation, la polymérisation se propage rapidement de l'intérieur du tube dans toute la masse liquide ; il suffit donc

que la réaction parte d'un point pour gagner ensuite toute la masse.

Nature du gaz dégagé pendant la polymérisation. — Les bulles qui ont été observées au cours de la polymérisation peuvent être dues, en principe, à plusieurs causes. L'acétate de vinyle se contracte en se polymérisant et, par suite, il se crée des cavités dans la masse de la résine qui peuvent contenir de l'acétate de vinyle en vapeur sous pression réduite. Ou bien, ces bulles sont de l'oxygène, ou encore de l'acétylène qui proviendrait d'une décomposition partielle de l'acétate de vinyle. Lorsque la polymérisation a été effectuée dans une ampoule, on peut briser le verre sous l'eau. On constate ainsi, que les bulles sont constituées par un gaz non condensable qui ne peut pas être de l'acétate de vinyle en vapeur, mais de l'acétylène ou de l'oxygène.

Pour caractériser l'acétylène, on a employé une solution saturée de nitrate d'argent dans l'alcool, qui donne un précipité blanc avec les carbures acétyléniques.

L'acétate de vinyle contenant 1 % de peroxyde de benzoyle est polymérisé par les rayons ultra-violets, dans un tube de quartz fermé par un bouchon muni d'un tube à dégagement qui se rend dans le nitrate d'argent alcoolique. Lorsque la polymérisation commence, sous l'action de la chaleur dégagée, les gaz sont chassés du tube avec de l'acétate de vinyle en vapeur qui va se condenser dans le réactif. Il ne se produit pas de précipité blanc, donc il ne se dégage pas d'acétylène. On constate seulement, lorsqu'il y a eu suffisamment d'acétate de vinyle condensé pour échauffer fortement le réactif, qu'il se produit un précipité dû à une réduction du nitrate d'argent.

Le gaz dégagé est donc de l'oxygène.

REMARQUES

1. — Dans tous les cas, le dégagement d'oxygène ne se fait pas au début de la polymérisation, mais lorsque celle-ci est assez avancée, la température étant alors assez élevée. Ainsi, le dégagement d'oxygène pourrait donc encore s'expliquer par la décomposition des acétates peroxydés par la chaleur.

2. — Le peroxyde de benzoyle, en solution dans le benzène, exposé aux rayons ultra-violet, ne se décompose pas avec dégagement d'oxygène.

III. — POLYMERISATION EN ATMOSPHERE D'AZOTE

a) *En présence de catalyseur.* — La polymérisation par les rayons ultra-violet, en atmosphère d'azote, est beaucoup plus rapide que dans l'air ou l'oxygène. La période d'inhibition, due à la formation de peroxydes, est alors supprimée.

La durée de la polymérisation est indépendante de la masse d'acétate de vinyle soumise à l'irradiation. On le vérifie en mettant à polymériser dans des tubes de quartz de 120 cc. des quantités croissantes d'acétate à 1 % de peroxyde de benzoyle. La marche de la polymérisation a été suivie par l'élévation de la température, et on a noté le temps nécessaire pour que la masse d'acétate atteigne 71°. Les résultats sont donnés dans le tableau suivant.

<i>masse d'acétate</i>	<i>temps d'irradiation</i>
10 grs	50 minutes
20 grs	25 —
30 grs	30 —
40 grs	27 —
50 grs	27 —
60 grs	27 —
80 grs	25 —

Le retard dans la polymérisation du premier essai doit être attribué au fait que la surface d'irradiation de l'acétate est très réduite. Pour les autres essais, la durée de la polymérisation est sensiblement constante, et elle correspond aux temps trouvés pour les polymérisations de l'acétate de vinyle avec catalyseur en dehors de toute atmosphère, ou pour les polymérisations en présence d'air ou d'oxygène lorsqu'on ne tient pas compte de la période d'inhibition.

b) Polymérisation sans catalyseur. — Les polymérisations, en atmosphère d'azote de l'acétate de vinyle sans catalyseur, sont aussi beaucoup plus rapides qu'en atmosphère d'air ou d'oxygène. 40 grs d'acétate de vinyle, placés dans un tube de quarts de 120 cc. polymérisent en 4 h. 1/2. C'est le temps qui correspond à une polymérisation faite en l'absence totale de gaz.

c) Polymérisation de l'acétate de vinyle distillé dans l'azote. — L'acétate de vinyle distillé dans un courant d'azote est recueilli directement dans un tube de verre mince qui est ensuite scellé en atmosphère d'azote. L'acétate de vinyle n'a subi aucun contact avec l'oxygène pendant la manipulation. Le tube a une capacité d'environ 150 cc., et il contient 50 grs d'acétate. Dans ces condi-

tions, la polymérisation commence après 5 heures d'irradiation. Donc, l'acétate de vinyle est capable de polymériser sous l'action des rayons ultra-violetés sans l'intervention apparente de l'oxygène. Après le début de la polymérisation, la réaction avec l'iodure de potassium est négative.

Cependant, si l'on reprend l'expérience précédente en mettant un peu de pyrogallol dans le tube où l'on recueille l'acétate, on constate que la polymérisation ne se produit pas après 20 heures d'irradiation ; mais on observe que l'acétate en vapeur se polymérise sur les parois du tube au-dessus du liquide. Il peut rester de l'oxygène de l'air adsorbé à la surface du verre et cette quantité est suffisante pour amorcer la polymérisation. Cet oxygène est détruit par le pyrogallol en solution dans la partie mouillée, mais non au-dessus du liquide.

IV. — POLYMERISATION EN ATMOSPHERE D'OXYGENE OZONISE

On pourrait attribuer le retard apporté par l'oxygène à la polymérisation de l'acétate de vinyle sous l'action des rayons ultra-violetés, à un effet antioxygène dû à l'ozone formé sous l'action des rayons ultra-violetés.

En plaçant un papier iodo-amidonné au-dessus du liquide irradié, on constate la formation d'ozone. En introduisant le papier réactif à différents stades de la polymérisation, on ne trouve pas que la réaction soit plus sensible à certains moments.

La réaction du papier iodo-amidonné met donc en évidence la formation d'ozone en quantité très faible.

Cependant, si la production d'ozone est évitée en cachant la couche d'air au-dessus du liquide par une bande

de papier noir, la polymérisation se fait avec la même vitesse que dans les conditions ordinaires. Donc, l'effet inhibiteur de l'oxygène n'est pas dû à la formation d'ozone. Au contraire, les expériences qui suivent montrent que l'ozone catalyse la polymérisation de l'acétate de vinyle.

On expose l'acétate de vinyle à l'action des rayons ultra-violetes en présence d'une atmosphère d'oxygène ozonisé. Afin de mesurer l'absorption, le tube contenant l'acétate est renversé sur la cuve à eau.

Pour un essai portant sur 25 grs d'acétate de vinyle à 1 % de peroxyde de benzoyle et 30 cc. d'oxygène ozonisé, le liquide commence à s'échauffer après 35 minutes d'irradiation et l'acétate absorbe de l'oxygène. La polymérisation est terminée après 105 minutes. Le volume de gaz absorbé est de 5 cc.

Un essai fait dans les mêmes conditions, mais en atmosphère d'oxygène, polymérise en 215 minutes, et alors l'absorption de l'oxygène est à peu près totale.

L'ozone agit donc comme catalyseur en réduisant la période d'inhibition.

Polymérisation de l'acétate de vinyle ozonisé. — L'ozonisation de l'acétate de vinyle augmente sa concentration en peroxydes. L'acétate ozonisé doit donc polymériser plus vite que l'acétate ordinaire.

Un essai portant sur 20 grs d'acétate de vinyle sans catalyseur, ayant subi le passage d'un courant d'oxygène ozonisé pendant 30 minutes, est soumis à l'irradiation en l'absence totale d'air. La polymérisation a lieu en 140 minutes ; alors qu'un témoin constitué par de l'acétate de vinyle ordinaire ne polymérise qu'après 180 minutes d'exposition aux rayons ultra-violetes.

L'acétate de vinyle ozonisé, contenant 1 % de peroxyde de benzoyle, polymérise dans le même temps que l'acétate ordinaire. C'est que l'activation due à l'ozone est faible par rapport à celle du catalyseur.

CONCLUSIONS

La polymérisation de l'acétate de vinyle sous l'action des rayons ultra-violetts est moins rapide dans l'oxygène que dans l'azote. Ce retard est dû à l'absorption de l'oxygène par l'acétate avec formation de peroxydes. L'absorption d'oxygène constitue une première période d'inhibition, suivie de la polymérisation proprement dite. La polymérisation se produit avec la même vitesse dans l'oxygène ou dans l'azote. Elle se fait avec dégagement de chaleur et d'oxygène.

Les peroxydes, ceux contenus naturellement dans l'acétate et ceux que l'on y introduit, catalysent l'absorption d'oxygène et la polymérisation.

Nous retrouvons donc des résultats analogues à ceux trouvés pour la polymérisation de l'acétate de vinyle sous l'action de la chaleur.

CHAPITRE IX

THEORIE DE LA POLYMERISATION DE L'ACETATE DE VINYLE

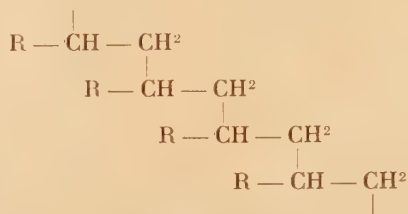
Le mécanisme de la polymérisation de l'acétate de vinyle ne doit pas différer, que la polymérisation ait lieu sous l'action de la chaleur seule ou sous l'action des rayons ultra-violets seuls. Dans les deux cas, elle est due à l'activation des molécules monomères et le polymère s'accroît suivant une réaction par chaînes.

L'intervention de l'oxygène ou d'un catalyseur modifie le processus de polymérisation. Nous examinerons d'abord la théorie de la polymérisation de l'acétate de vinyle en l'absence d'oxygène et de catalyseur.

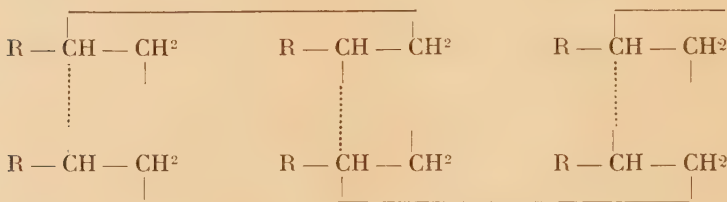
I. — POLYMERISATION DE L'ACETATE DE VINYLE SANS CATALYSEUR EN L'ABSENCE D'OXYGENE

En l'absence d'acétates peroxydés et de catalyseurs, l'activation de la molécule d'acétate de vinyle se manifeste sous l'influence des rayons ultra-violets, ou encore sous l'influence de la pression, en vase clos, à température élevée.

Cette activation se traduit par une ouverture de la double liaison, et par des soudures successives donnant naissance à une chaîne :



Il est bien évident que de semblables chaînes peuvent se souder les unes aux autres par les valences libres aux extrémités, et donner des assemblages de « chaînes de chaînes » de la forme :



La terminaison des chaînes simples ou des assemblages de chaînes qui présentent toujours à chacune de leurs extrémités une valence libre, peut se faire par rapprochement de deux chaînes ou de deux assemblages, et saturation réciproque des valences libres aux deux extrémités.

II. — POLYMERISATION EN PRESENCE D'OXYGENE ET DE CATALYSEUR

De l'ensemble des expériences que nous avons effectuées au cours de ce travail, jointes aux faits antérieurement connus, nous pouvons déduire la théorie suivante de

la polymérisation avec intervention d'oxygène ou de peroxyde de benzoyle.

a) Polymérisation en présence d'oxygène

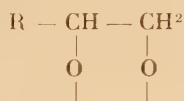
Nous avons montré que l'intervention de l'oxygène détermine la formation d'acétate de vinyle peroxydé et que, pendant toute la période d'absorption de l'oxygène, il n'y a pas de polymérisation. Nous avons montré, d'autre part, que pendant la période de polymérisation, il y avait dégagement d'une partie de l'oxygène absorbé.

Ceci posé nous pouvons donc conclure que, pendant la période d'absorption de l'oxygène, il y a formation d'une certaine quantité de peroxydes :

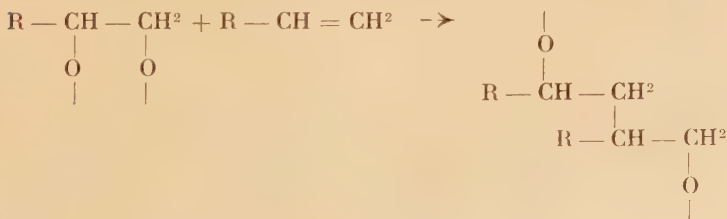


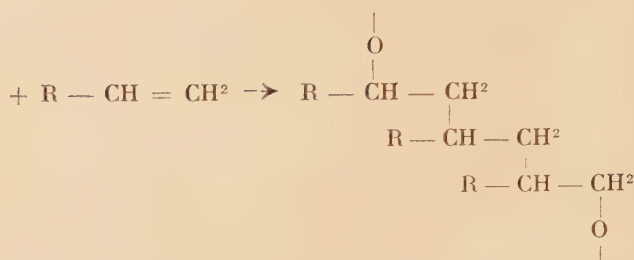
Et l'on a alors un mélange d'acétate de vinyle et d'une proportion généralement assez réduite de peroxydes très facilement activables par la chaleur ou les rayons ultra-

violets, par suite de l'ouverture de la liaison $\begin{array}{c} | \quad | \\ \text{O} - \text{O} \end{array}$, le peroxyde activé se présentant sous la forme :



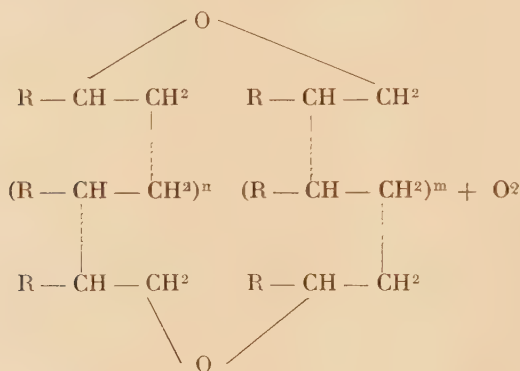
Les peroxydes peuvent alors intervenir pour faciliter la formation des chaînes simples :





et ainsi de suite.

Il arrive un moment où deux chaînes parallèles identiques aux précédentes peuvent se souder :



ce qui déterminerait leur fermeture et un dégagement d'oxygène.

Il est bien évident que l'on peut imaginer, comme dans le cas précédent, que la soudure des chaînes élémentaires s'effectue de manière à constituer un assemblage de chaînes de chaînes qui se ferment par saturation réciproque des valences libres aux extrémités de deux assemblages.

b) Polymérisation en présence de catalyseur

Quant au rôle du peroxyde de benzoyle, il servirait simplement à déterminer la formation de peroxydes d'acétate de vinyle à l'état naissant, lesquels se comporteront comme il est dit ci-dessus.

RESUME ET CONCLUSIONS

Les résultats des recherches que nous venons d'exposer sur la polymérisation de l'acétate de vinyle, nous permettent de conclure que :

1° La méthode de contrôle de la marche de la polymérisation la plus commode et la plus précise consiste dans la précipitation des polymères par l'éther de pétrole, suivie de la mesure de la viscosité des solutions très diluées de ces polymères. Cette méthode permet de connaître la quantité et le poids moléculaire des acétates de polyvinyle formés pendant la polymérisation.

2° L'acétate de vinyle commercial contient des peroxydes décelables par l'iodure de potassium en milieu alcoolique. Cette réaction, faite en présence d'acide sulfurique, permet une méthode de dosage des peroxydes.

3° L'ozonisation et l'irradiation augmentent la teneur en peroxydes de l'acétate de vinyle.

4° Les peroxydes de l'acétate de vinyle sont des corps non volatils que l'on peut isoler par évaporation. Ils constituent une huile jaune qui se décompose rapidement à l'état libre.

5° L'acétate de vinyle privé de peroxydes par distillation dans l'air ou dans l'azote, absorbe de l'oxygène en grande quantité sous l'action des rayons ultra-violet.

6° La polymérisation de l'acétate de vinyle commercial sous l'action de la chaleur se fait plus rapidement dans l'azote que dans l'air ou l'oxygène, si la température de chauffage est inférieure à la température de décomposition des peroxydes. La période d'inhibition correspond à une absorption de l'oxygène. Le retard dû à cette inhibition, négligeable à la pression ordinaire, devient considérable lorsque la polymérisation est faite sous pression.

7° Les acétates peroxydés catalysent sous l'action de la chaleur, la polymérisation de l'acétate de vinyle.

8° Le poids moléculaire des polymères obtenus sous l'action de la chaleur en présence de peroxyde de benzoyle, garde une valeur constante pendant toute la durée de l'opération ; il est fonction de la température et de la masse de catalyseur.

9° Le poids moléculaire des polymères diminue lorsqu'on fait intervenir des catalyseurs de plus en plus actifs.

10° L'introduction d'un solvant dans l'acétate de vinyle modère la vitesse de polymérisation par la chaleur en présence de catalyseur et empêche l'accroissement de la molécule des polymères. Le poids moléculaire garde aussi une valeur constante pendant l'opération, et il dépend de la nature du solvant.

11° La polymérisation sous l'action des rayons ultraviolets est retardée par la présence d'oxygène. Ce retard est aussi causé par l'absorption de l'oxygène avec formation de peroxydes.

12° La polymérisation proprement dite se fait avec dégagement d'oxygène.

13° Les acétates peroxydés catalysent également la polymérisation de l'acétate de vinyle sous l'action des rayons ultra-violets.

On peut donc conclure que l'acétate de vinyle étant un corps très facilement autoxydable sous l'action de la chaleur et sous l'action des rayons ultra-violets, sa polymérisation est fortement influencée par la présence d'oxygène qui s'unit à lui pour former des peroxydes. A partir des résultats de nos expériences, nous avons proposé une théorie de la polymérisation interprétant le rôle de l'oxygène.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	5
CHAPITRE I :	
I. Préparation et propriétés de l'acétate de vinyle	25
II. Préparation et propriétés de l'acétate de poly- vinyle	34
CHAPITRE II :	
Différentes méthodes de contrôle de la marche de la polymérisation de l'acétate de vinyle, soit sous l'action de la chaleur, soit sous l'action des rayons ultra-violets	47
CHAPITRE III :	
Présence et dosage des peroxydes dans l'acétate de vinyle commercial	61
CHAPITRE IV :	
Préparation d'un acétate de vinyle sans peroxyde. Sa capacité d'absorption de l'oxygène	67
CHAPITRE V :	
Polymérisation de l'acétate de vinyle sous l'action de la chaleur (en l'absence de peroxyde de benzoyle)	73
CHAPITRE VI :	
Polymérisation de l'acétate de vinyle sous l'action de la chaleur (en présence de peroxyde de benzoyle)	89
CHAPITRE VII :	
Polymérisation de l'acétate de vinyle en solution sous l'action de la chaleur (en présence de peroxyde de benzoyle)	101
CHAPITRE VIII :	
Polymérisation de l'acétate de vinyle sous l'action des rayons ultra-violets	111
CHAPITRE IX :	
Théorie de la polymérisation de l'acétate de vinyle	133
RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS	137

SECONDE THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

Photolyse et Photosynthèse

Lu et accepté :

Les Membres du jury :

MM. L. MEUNIER,
M. LEMARCHANDS
M. AUMÉRAS.

Vu et approuvé :

*Le Doyen de la Faculté
des Sciences de Lyon :*

H. LONGCHAMBON.

Vu et permis d'imprimer :

Lyon, le 15 Octobre 1937

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université :

A. LIRONDELLE.

